



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**STUDIUM DIELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ KRYSTALŮ
PEROVSKITŮ**

STUDY OF THE DIELECTRIC PROPERTIES OF PEROVSKITE CRYSTALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Hana Mlčkovová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1475/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Hana Mičkovová**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**

Název diplomové práce:

Studium dielektrických vlastností krystalů perovskitů

Zadání diplomové práce:

1. Seznamte se s metodami dielektrické charakterizace materiálů
2. Proměřte impedanční spektra vybraných krystalů perovskitů a pokuste se vytvořit náhradní schéma transportu náboje krystalem
3. Interpretujte naměřené výsledky především s ohledem na elektrické parametry modelů
4. Výsledky zpracujte do diplomové práce.

Termín odevzdání diplomové práce: 31.7.2020:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Hana Mičkovová
student(ka)

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Předložená diplomová práce se zabývá přípravou monokrystalů perovskitů metodou inverzní teplotní krystalizace a následným studiem základních vlastností těchto hybridních organicko-anorganických materiálů, které mohou být využity v různých optoelektronických (fotodetektory, tranzistory, lasery, LED diody) či fotovoltaických aplikacích. Studováno bylo jejich chování v elektrickém poli metodou impedanční spektroskopie. Změřeny byly impedanční a kapacitně-napěťové (C-V) charakteristiky (frekvenční závislosti) za tmy a za světla. Z impedančních závislostí pro měření při 0 V napětí za tmy byl modelován ekvivalentní obvod a stanoveny jeho parametry a dielektrická konstanta. Z C-V závislostí byly Mott-Schottkyho analýzou stanoveny parametry – „flat-band“ potenciál U_{fb} a hustota nosičů náboje N_{C-V} , dále byl zjištěn parametr σ – tzv. Warburgův koeficient, který spolu s parametrem N_{C-V} byl použit k výpočtu difúzního koeficientu D .

ABSTRACT

The presented diploma thesis deals with the preparation of perovskite single crystals by inverse thermal crystallization and subsequent study of the basic properties of these hybrid organic-inorganic materials that can be used in various optoelectronic (photodetectors, transistors, lasers, LEDs) or photovoltaic applications. Their behavior in the electric field was studied by impedance spectroscopy. Impedance and capacitance-voltage (C-V) characteristics (frequency dependences) were measured in the dark and in the light. From the impedance dependences for measurements at 0 V voltage in the dark, the equivalent circuit was modeled and its parameters and dielectric constant were determined. From the C-V dependence, Mott-Schottky analysis determined the parameters – "flat-band" potential U_{fb} and charge carrier density N_{C-V} , the parameter σ – the so-called Warburg coefficient was found, which together with the parameter N_{C-V} was used to calculate the diffusion coefficient D .

KLÍČOVÁ SLOVA

MAPbBr₃, MAPbCl₃, perovskity, impedanční spektroskopie, impedance, permitivita, Cole-Cole diagramy, kapacitně-napěťové charakteristiky, Mott-Schottky analýza

KEY WORDS

MAPbBr₃, MAPbCl₃, perovskite, impedance spectroscopy, impedance, permittivity, Cole-Cole diagrams, capacitive-voltage characteristics, Mott-Schottky analysis

MLČKOVÁ, Hana. *Studium dielektrických vlastností krystalů perovskitů*. Brno, 2020.
Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/120133>. Diplomová práce.
Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie.
Vedoucí práce Oldřich Zmeškal.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně pod odborným vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

Bc. Hana Mlčková

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Oldřichu Zmeškalovi, CSc. za odborné vedení, konzultace a vstřícný přístup při sestavování této práce.

Velký dík patří mému příteli Petru Semotamovi za trpělivost a podporu během celého studia.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	PEROVSKITY	8
2.1.1	Vlastnosti organicko-anorganických perovskitů.....	9
2.1.2	Růst hybridních perovskitových monokrystalů	10
2.2	DIELEKTRIKA.....	11
2.2.1	Polarizace dielektrika.....	11
2.3	IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE	13
2.3.1	Impedanční funkce.....	14
2.3.2	Interpretace impedančních spekter	17
2.3.3	Mott-Schottkyho (M-S) analýza	21
2.3.4	Schottkyho bariéra	22
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
3.1	MATERIÁLY	24
3.1.1	Methylamoniumbromid ($\text{CH}_3\text{NH}_2 \text{HBr}$, MABr)	24
3.1.2	Bromid olovnatý (PbBr_2)	24
3.1.3	<i>N, N</i> -dimethylformamid (DMF).....	24
3.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ	25
3.2.1	Inverzní teplotní krystalizace (ITC).....	25
3.2.2	Příprava monokrystalů MAPbBr_3	26
3.3	CHARAKTERIZACE VZORKŮ	27
3.3.1	Impedanční charakteristiky (IS).....	28
3.3.2	Kapacitně-napěťové charakteristiky (C-V).....	28
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	29
4.1	IMPEDANČNÍ CHARAKTERISTIKY.....	29
4.1.1	Ekvivalentní obvod (model)	34

4.2	C-V CHARAKTERISTIKY	38
4.2.1	M-S analýza	39
4.2.2	Stanovení difúzního koeficientu	43
5	ZÁVĚR.....	48
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	50
7	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	53
8	SEZNAM OBRÁZKŮ	57
9	SEZNAM TABULEK.....	60

1 ÚVOD

Energie slunečního záření je schopna bohatě pokrýt spotřebu energie pro celé lidstvo, stačí se naučit efektivně ji využít. Sériově vyráběné křemíkové solární články jsou schopné přeměnit záření na elektrickou energii s účinností přes 20 %, jejich výroba je však energeticky náročná a drahá. Levnější alternativou by mohly být perovskitové solární články, které mají velký potenciál stát se jednou z předních technologií ve fotovoltaickém průmyslu díky své vysoké účinnosti a nízkým výrobním nákladům. V důsledku intenzivního výzkumného úsilí po celém světě za posledních 8 let jsou nyní výkony solárních článků na bázi perovskitu srovnatelné se solárními články na bázi křemíku, alespoň v laboratorním měřítku. Nejen ve fotovoltaice, ale také v jiných optoelektronických aplikacích (jako jsou LED, tranzistory, lasery, rentgenové zobrazovací systémy aj.) prokázaly perovskity pozoruhodné vlastnosti, jako je vysoká pohyblivost nosičů náboje, dlouhá difúzní délka, velký koeficient absorpce světla v oblasti UV-VIS, což z nich činí materiál s velkým aplikačním potenciálem i zajímavou skupinu materiálů pro základní výzkum. Většina těchto aplikací je založena na perovskitových polykrystalických tenkých filmech, které obvykle obsahují velkou hustotu pastí na hranicích zrn, naopak perovskitové monokrystaly poskytují ideální platformu pro základní studium a charakterizaci materiálu, jelikož mají jednotnou strukturu a nemají hranice zrn, což minimalizuje vliv defektů.

Cílem práce bylo studium základních vlastností monokrystalů organicko-anorganických perovskitů, konkrétně bromid methylamonium-olovnatý (MAPbBr_3) a chlorid methylamonium-olovnatý (MAPbCl_3) a jejich chování v elektrickém poli. Experimentální metodou byla impedanční spektroskopie, kterou mohou být studovány např. ekvivalentní modely obvodů, dynamika nosičů náboje a dielektrické vlastnosti.

Práce se skládá z teoretické části, v které jsou perovskity představeny – o jaké sloučeniny se jedná a vztahy, které se používají ke stanovení stability sloučenin při navrhování nových perovskitů. V další podkapitole je pojednáno o dielektrikách, jakožto látkách schopných polarizace po vložení do elektrického pole a blíže popsány polarizační mechanismy. Poslední podkapitola teoretické části se zabývá impedanční spektroskopií a aplikačními možnostmi této metody, podrobněji jsou popsány impedanční funkce a vztahy mezi nimi. Dále jsou popsány možnosti interpretace naměřených spekter v podobě ekvivalentního obvodu a grafické zobrazení (Bode a Cole-Cole diagram) na závěr podrobněji popsán způsob konkrétní modifikace frekvenčního měření, tzv. Mott-Shottky analýza.

Experimentální část zahrnuje přípravu studovaných materiálů (monokrystalů perovskitů) – způsob přípravy, použité materiály a popis experimentální aparatury.

V kapitole výsledky a diskuze jsou experimentální výsledky, jichž bylo dosaženo a jejich interpretace. Hlavní výstupy práce jsou shrnuty v závěru.

2 TEORETICKÁ ČÁST

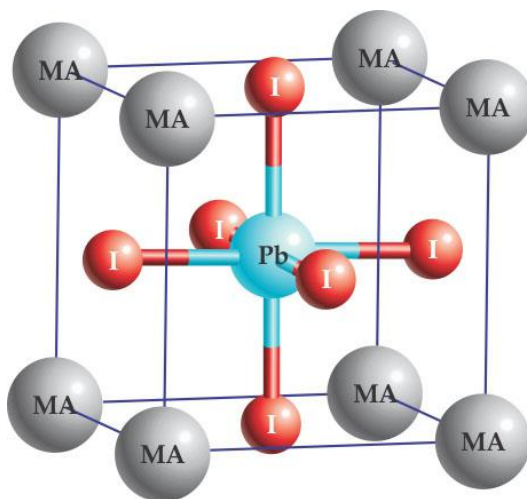
2.1 Perovskity

Poprvé pod tímto pojmem označen minerál (*Obr. 1*) s chemickým vzorcem CaTiO_3 , který objevil na Uralu v roce 1839 německý mineralog Gustav Rose a pojmenoval podle ruského šlechtice a mineraloga Lva Alexejeviče Perovského [1].



Obr. 1 Perovskit – minerál s chemickým vzorcem CaTiO_3 [2]

Pod pojmem perovskit se označují sloučeniny s obecným chemickým vzorcem ABX_3 , kde A je velký, většinou organický kation, např. methylamonium (CH_3NH_3^+ nebo MA^+), B je menší kovový kation, např. olovo (Pb^{2+}) a X je halogenidový či oxidový anion, např. jód (I^-) [3], potom je chemický vzorec MAPbI_3 s krystalovou strukturou, která je zobrazena na *Obr. 2*.



Obr. 2 Příklad krystalové struktury perovskitu se vzorcem MAPbI_3 [4]

V optoelektronických aplikacích bývá použita následující kombinace materiálů [5]:

A = organický kation jako methylamonium CH_3NH_3^+ (MA^+), formamidinium $\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$ (FA^+), ethylamonium $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ (EA^+)

B = anorganický kation (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+})

X = halogenidový anion ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-)

Pro předpověď stability perovskitových materiálů se používá Goldschmidtův toleranční faktor t , který je definován vztahem

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1)$$

kde r_A , r_B , r_X jsou iontové poloměry iontů A, B a X [6]. Kubická perovskitová struktura poskytuje optimální elektronické vlastnosti díky vysokému stupni iontové vazby. Toleranční faktor pro kubickou strukturu se pohybuje v rozmezí 0,89 – 1 pro oxidové perovskity a pro halogenidové 0,85 – 1,11. Další faktor určující stabilitu krystalové struktury je oktaedrální faktor (μ), který je definován vztahem

$$\mu = \frac{r_B}{r_X}, \quad (2)$$

kde r_B a r_X jsou již zmiňované iontové poloměry. Podle tohoto faktoru dochází k tvorbě halogenidového perovskitu pro $\mu > 0,442$, při nižších hodnotách se perovskitová struktura nevytváří z důvodu nestability oktaedrů BX_6 [3].

Při navrhování nových perovskitů pro různé aplikace je prvním krokem obvykle posouzení stability pomocí tolerančního faktoru t (1), jeho přesnost je však dle [6] často nedostatečná, a předkládá nový faktor tolerance, který má podobu

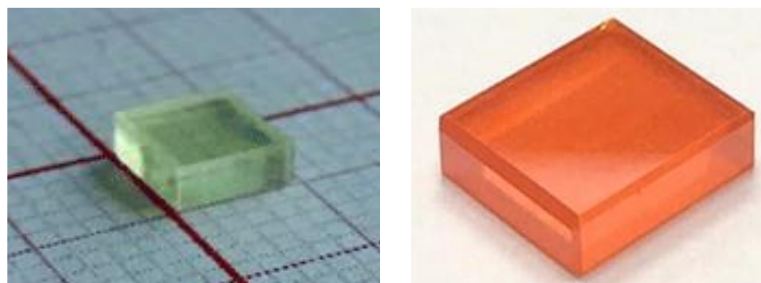
$$\tau = \frac{r_X}{r_B} - n_A \left(n_A - \frac{r_A/r_B}{\ln r_A/r_B} \right), \quad (3)$$

kde kromě iontových poloměrů je n_A – oxidační stav iontu A, hodnota $\tau < 4,18$ značí perovskitovou strukturu. Nový toleranční faktor umožňuje předpovědět, zda je materiál stabilní jako perovskit podstatně lépe, než běžně používaný Goldschmidtův toleranční faktor t [6].

2.1.1 Vlastnosti organicko-anorganických perovskitů

Jako nový aktivní polovodičový materiál pro optoelektroniku přitáhly organicko-anorganické hybridní perovskity (HOIP – *hybrid organic-inorganic perovskite*) velkou pozornost díky vlastnostem jako je nastavitelný rozsah absorpčního spektra, vysoká pohyblivost nosiče náboje, dlouhá difúzní délka (viz *Tabulka I*), jednoduchost a cenová dostupnost výroby, to vše činí HOIP zajímavým materiálem pro výzkum i použití v nejrůznějších aplikacích v praxi. Monokrystaly, ve srovnání s polykrystalickými materiály, mají souvislou krystalovou mřížku bez hranic zrn, tedy netrpí defekty, které jsou s hranicemi zrn spojené, což je činí vhodné

pro základní výzkum vlastností tohoto materiálu [7], [8], [9]. Mezi intenzivně studované HOIP patří perovskity halogenidu olova, z nichž v této práci byly použity $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ (bromid methylamonium-olovnatý, MAPbBr₃) a $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbCl}_3$ (chlorid methylamonium-olovnatý, MAPbCl₃), které jsou zobrazeny na Obr. 3.



Obr. 3 Monokrystal MAPbCl₃ (vlevo) a MAPbBr₃ (vpravo) [7], [10]

Tabulka I Transportní charakteristiky perovskitových monokrystalů [7], [8], [11]

Materiál	Difúzní délka	Doba života	Pohyblivost	Hustota pastí
	(μm)	(μs)	($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	(m^{-3})
MAPbCl ₃	3–17	0,3–1	24–115	10^{10}
MAPbBr ₃	3–8,5	0,08–0,6	42–179	10^{10}

2.1.2 Růst hybridních perovskitových monokrystalů

Způsoby přípravy monokrystalů perovskitů lze rozdělit do tří hlavních tříd, které jsou klasifikovány dle saturačních mechanismů, jak je znázorněno na Obr. 4.



Obr. 4 Krystalizace hybridních perovskitů metodou: a) zahřívání nebo chlazení, b) odpařování, a c) antirozpouštědla [7]

- a) Nejběžnější způsob pěstování monokrystalů je postupné zvyšování nebo snižování teploty vysoce koncentrovaného roztoku perovskitu za účelem následného snížení rozpustnosti (viz Obr. 4a). Do této třídy patří i metoda inverzní teplotní krystalizace (ITC), která byla použita v předkládané práci při přípravě monokrystalů MAPbCl₃ a MAPbBr₃, blíže pojednáno v kapitole 3.2.1 (viz str. 25).

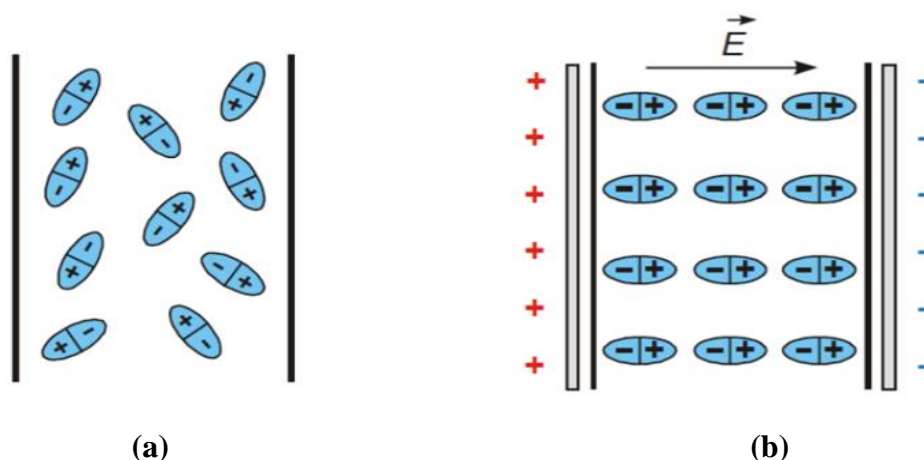
- b) Druhým způsobem je odpařování rozpouštědel (viz *Obr. 4b*). Tato metoda má hned několik limitů, vhodné rozpouštědlo by mělo mít jak mírnou rozpustnost perovskitů, tak vhodnou teplotu varu (nízká teplota způsobí příliš rychlé odpařování a příliš vysoká naopak bude trvat dlouho). Pokud jsou páry rozpouštědla nebezpečné pro životní prostředí, bude experiment vyžadovat zvláštní uspořádání. Největší úskalí této metody ovšem spočívá v obtížně regulovatelné rychlosti odpařování rozpouštědla, tedy rychlosti krystalizace.
- c) Třetí možností je využití menší rozpustnosti perovskitů ve specifických rozpouštědlech ve srovnání s jinými rozpouštědly (viz *Obr. 4c*). Rozpouštědlo, ve kterém je perovskit méně rozpustný se označuje jako antirozpouštědlo. Proces krystalizace lze řídit volbou koncentrace perovskitu nebo různou volbou dvojice rozpouštědlo/antirozpouštědlo, která jsou nemísitelná a antirozpouštědlo má mnohem nižší teplotu varu [7], [8].

2.2 Dielektrika

Dielektrikum je látka schopná polarizace po vložení do elektrického pole. Dielektrika dělíme na polární a nepolární. Hlavním parametrem je relativní permitivita (ϵ_r). Dielektrikum se využívá k hromadění elektrické energie (kondenzátory). Jako příklad lze uvést vzduch, slída, kondenzátorový papír, keramika, plasty [12].

2.2.1 Polarizace dielektrika

Dielektrická polarizace je jev, při kterém dochází k posouvání elektricky vázaných nábojů z rovnovážných poloh působením vnějšího elektrického pole. U nepolárních dielektrik vzniká indukovaný elektrický dipól, u polárních látek (např. voda), které obsahují elektrický dipól i bez působení vnějšího elektrického pole (viz *Obr. 5a*), dochází k orientaci dipólů ve směru působení elektrického pole. Ve výsledku je však možné popsat polární i nepolární dielektrika, po vložení do vnějšího elektrického pole, stejně, jak je znázorněno na *Obr. 5b*. V dielektriku obvykle dochází k několika polarizacím současně, avšak slabší mechanismy bývají překryty silnějšími.



Obr. 5 Polarizace polárního dielektrika (a) původně neuspořádaně rozmístěné dipóly a (b) ideální stav po vložení do vnějšího elektrického pole [13]

Klasifikace polarizačních mechanismů na základě doby ustálení polarizace:

- **Polarizace pružné (rychlé):**
 - elektronová
 - iontová
 - **Polarizace relaxační (pomalé):**
 - dipólová
 - iontová-relaxační
 - **Polarizace zvláštní:**
 - mezivrstevová (migrační)
 - trvalá (permanentní)
 - samovolná (spontánní)
 - rezonanční
- } pomalé polarizace
- } rychlá polarizace

Pružné polarizace

Probíhají velmi rychle, jelikož vázané elektrické náboje jsou ve svých rovnovážných polohách vázány pružnými elektrostatickými silami. Pružná polarizace je beze ztrát na dielektriku, elektronová (vyskytuje se u všech dielektrik) není závislá na teplotě ani na kmitočtu, iontová (vyskytuje se u iontových krystalů) je teplotě závislá. Po odstranění z elektrického pole se náboje ihned vracejí do původního stavu.

Relaxační polarizace

Působením elektrického pole přecházejí polární částice postupně z nepolarizovaného do polarizovaného stavu. Polarizace pomalu přibývá při připojení elektrického pole a pomalu ubývá při jeho odpojení. Relaxační polarizace je závislá na teplotě a na kmitočtu, a je provázena ztrátami energie v dielektriku, které se tím ohřívá. Dipólová polarizace se vyskytuje u polárních látek a iontová-relaxační u iontových látek s netěsným uložením iontů (anorganická skla, keramika) [12], [14].

Mezivrstevová (migrační) polarizace

Vyskytuje se u látek s makroskopickými nehomogenitami (lamináty, pórovité a pěnové materiály, znečištěné látky). Nejpomalejší polarizační mechanismus projevující se jen v oblasti velmi nízkých kmitočtů. Je závislý na teplotě a provázen ztrátami energie v látce.

Trvalá (permanentní) polarizace

Vyskytuje se u některých polárních látek s malou elektrickou vodivostí.

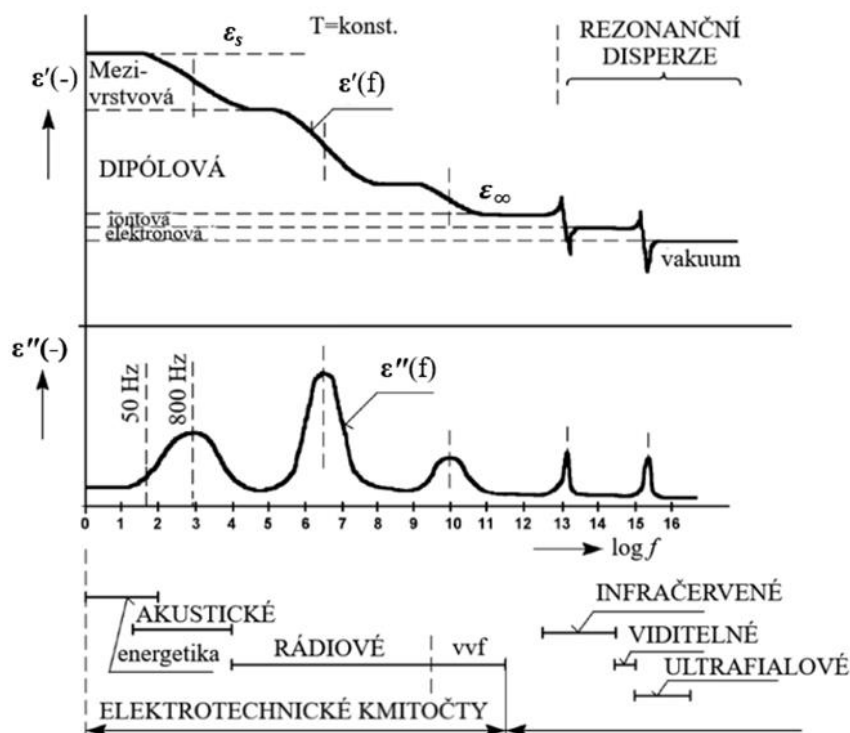
Samovolná (spontánní) polarizace

Vyskytuje se u látek feroelektrických vyznačujících se tzv. doménovou strukturou. Je provázena ztrátami energie v látce, je závislá na kmitočtu a na intenzitě elektrického pole a výrazně i na teplotě.

Rezonanční polarizace

Rezonanční polarizace se vyskytují u všech dielektrik. Vzniká následkem rezonance vlastních tepelných kmitů částic s elektrickým nábojem a kmity elektrického pole. Projevuje se ve frekvenčním pásu, který odpovídá optickému záření.

Na následujícím obrázku (Obr. 6) je uveden průběh komplexní permitivity dielektrika, na kterém jsou zvýrazněny jmenované typy polarizačních mechanismů, a jejich projevy v závislosti na frekvenci [14].



Obr. 6 Disperzní průběh složek komplexní permitivity dielektrika se třemi relaxačními maximy ($T=\text{konst.}$) [14]

2.3 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopii (IS) nebo též elektrochemickou impedanční spektroskopii (EIS) lze použít k získání základních vědeckých či technických informací o široké škále materiálů a zařízení, od pevných a kapalných elektrolytů po dielektrika a polovodiče, dále keramiku, magnetické ferity, polymery a ochranné nátěrové filmy, baterie a palivové články. Další důležité aplikace IS byly provedeny v biologické oblasti, jako jsou studie polarizace napříč buněčnými membránami a živočišných a rostlinných tkání [15]. Umožňuje studovat procesy v objemu zkoumaného materiálu, jako je relativní permitivita (dielektrická konstanta), vodivost, transport náboje, ale také ke studiu kinetiky na rozhraní elektrody a materiálu, např. rychlost adsorpce. Tato technika je neinvazivní a měřený materiál můžeme použít pro další měření. Impedanční analýza je založená na relativně jednoduchém elektrickém měření, které je možné zautomatizovat a dálkově ovládat, výsledky lze korelovat s mnoha chemickými a fyzikálními parametry [16].

Principem je interakce vnějšího elektrického pole s dipólovými momenty měřeného materiálu, slouží k měření a analýze jedné či více impedančních funkcí: impedance (Z), admitance (Y), dielektrická permitivita (ϵ) [15].

2.3.1 Impedanční funkce

- *Impedance (Z)*

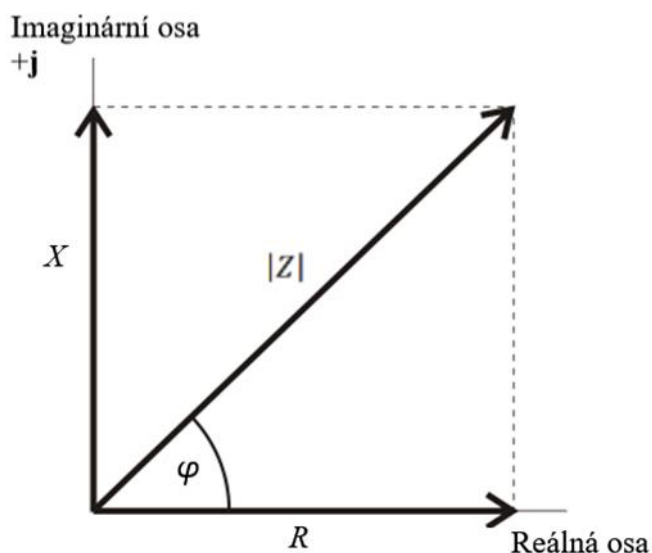
Impedance je fyzikální veličina popisující zdánlivý odpor součástky a fázový posuv napětí proti proudu při průchodu harmonického střídavého elektrického proudu dané frekvence. Jelikož se jedná o komplexní veličinu, skládá se z reálné (Z') frekvenčně nezávislé složky a imaginární (Z'') frekvenčně závislé složky

$$Z = R + jX = Z' + jZ'' = |Z| \exp(j\varphi_Z), \quad (4)$$

kde $j = \sqrt{-1}$ je imaginární jednotka, R je rezistance X je reaktance. Fázový posuv (φ_Z) a absolutní hodnota impedance ($|Z|$) jsou vyjádřeny vztahy

$$\varphi_Z = \arctan \frac{X}{R}; |Z| = \sqrt{R^2 + X^2}, \quad (5)$$

kde $R = |Z| \cos(\varphi_Z)$ a $X = |Z| \sin(\varphi_Z)$, jejichž zobrazení v rovině komplexních čísel [17] je na Obr. 7.



Obr. 7 Impedance jako komplexní veličina [18]

Ideální rezistor má pouze reálnou část impedance – rezistanci, která na frekvenci nezávisí

$$|Z_R| = R. \quad (6)$$

Celková imaginární část impedance – reaktance (X) je součtem kapacitních (záporných) a induktivních (kladných) složek v komplexní rovině [19]:

$$X = X_L + X_C = |Z| \sin \varphi_Z. \quad (7)$$

Induktivní reaktance (X_L) je důsledkem přeměny energie proudového pole na pole magnetické a způsobuje fázové zpoždění proudu za napětím. Ideální cívka (induktor) má pouze imaginární část impedance s fázovým posuvem 90° , popsána rovnicí

$$|Z_L| = X_L = \omega L = 2\pi f L, \quad (8)$$

kde ω je úhlová frekvence, L je indukčnost cívky a f je frekvence střídavého proudu.

Kapacitní reaktance (X_C) je důsledkem změny elektrické energie na energii elektrického pole, která se akumuluje a způsobuje v obvodech fázový posuv mezi proudem a napětím, kdy napětí se zpožďuje za proudem. Ideální kondenzátor má jen imaginární část impedance s fázovým posuvem -90° , popsán rovnicí

$$|Z_C| = X_C = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi f C}, \quad (9)$$

kde C je kapacita kondenzátoru [17].

V případě, kdy induktance a kapacitance nabývá stejné absolutní hodnoty, fázový úhel mezi proudem a napětím se rovná nule. Tento stav je označován jako rezonance. Rozeznáváme dva druhy rezonance, sériovou (rezonance napětí, impedance nabývá minima) a paralelní (rezonance proudu, impedance nabývá maxima). Výpočet rezonanční frekvence je možný pomocí Thomsonova vzorce [20]

$$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}. \quad (10)$$

- *Admittance* (Y)

Admittance popisuje zdánlivou vodivost součástek a fázový posuv napětí proti proudu při průchodu harmonického střídavého elektrického proudu dané frekvence. Admittance je převrácenou hodnotou impedance a je definována

$$Y = G + jB = Y' + jY'' = |Y| \exp(j\varphi_Y), \quad (11)$$

kde G je konduktance, frekvenčně nezávislá reálná složka admitance (Y') a B je susceptance, frekvenčně závislá imaginární složka admitance (Y''). Pro fázový posuv (φ_Y) a velikost admitance ($|Y|$) platí vztahy

$$\varphi_Y = \arctan \frac{B}{G}, |Y| = \sqrt{G^2 + B^2}, \quad (12)$$

kde $G = |Y| \cos(\varphi_Y)$ a $B = |Y| \sin(\varphi_Y)$. Vztah mezi fázovým posuvem impedance a admitance je $\varphi_Z = -\varphi_Y$. Pro přepočty mezi impedancí a admitancí platí

$$Z = R_s + jX_s = \frac{1}{Y} = \frac{1}{G_p + jB_p} = \frac{G_p}{G_p^2 + B_p^2} - j \frac{B_p}{G_p^2 + B_p^2}, \quad (13)$$

$$Y = G_p + jB_p = \frac{1}{Z} = \frac{1}{R_s + jX_s} = \frac{R_s}{R_s^2 + X_s^2} - j \frac{X_s}{R_s^2 + X_s^2}, \quad (14)$$

kde R_s je sériová rezistance, X_s sériová reaktance, G_p paralelní konduktance, B_p paralelní susceptance. Pro reaktanci a susceptanci dále platí

$$X_s = -\frac{1}{\omega C'_s}, B_p = \omega C'_p, \quad (15)$$

kde C'_s resp. C'_p je reálná složka komplexní kapacity (C), která je definována vztahem

$$C = \frac{\varepsilon S}{d} = C' + jC'', \quad (16)$$

kde ε je komplexní permitivita, S je aktivní plocha a d je vzdálenost elektrod.

- *Dielektrická permitivita (ε)*

Dielektrická permitivita, též komplexní permitivita je definována vztahem

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0, \quad (17)$$

kde ε_r je relativní permitivita a ε_0 je permitivita vakua ($\varepsilon_0 \approx 8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$). Rozklad komplexní permitivity na jednotlivé složky vyjadřují vztahy

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''; \varepsilon' = \varepsilon_r = \frac{C}{C_0}, \quad (18)$$

kde reálná složka permitivity ε' (relativní permitivita) je mírou polarizace dielektrika a je dána poměrem kapacity kondenzátoru s uvažovaným dielektrikem ku kapacitě kondenzátoru, kde dielektrikem je vakuum [21], imaginární složka ε'' je úměrná energii, která se v látce rozptýlí, tzv. ztrátové číslo. Obě složky jsou frekvenčně závislé. Více používanou veličinou a základní charakteristikou kvality kondenzátoru je ztrátový činitel $\tan \delta$, který udává část elektrické energie přeměněnou v teplo a je definován

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_r}, \quad (19)$$

kde $\delta = (\pi/2) - |\varphi|$ je tzv. ztrátový úhel, tedy míra dielektrických ztrát. V pevných izolantech jsou dielektrické ztráty způsobeny ztrátami vodivostními, polarizačními a ionizačními. Jejich podíl na celkových ztrátách závisí na struktuře daného materiálu, chemickém složení a přítomnosti nečistot.

Pomocí IS lze určit při vhodné modifikaci frekvenčního měření tyto hlavní parametry: sériový odpor (R_s), odpor proti transportu náboje na rozhraní (R_{ct}), geometrická kapacita (C_g), pohyblivost nosičů náboje (μ), efektivní doba života nosičů náboje (τ_n), difúzní čas (τ_d), koncentrace povrchových stavů valenčního, resp. vodivostního pásu (N_{C-V}), šířka ochuzené oblasti (W_D), dielektrická konstanta materiálu (ε_r), aj. [22].

2.3.2 Interpretace impedančních spekter

Ekvivalentní obvod (EO)

Stanovení elektrických vlastností systému se provádí aproximací (fitováním) modelem ekvivalentního obvodu. Jednotlivé elektrické prvky EO by měly mít fyzikální interpretaci a počet prvků v obvodu by měl být co nejmenší. EO se skládá ze sériových a paralelních kombinací elementů, z některých reálných prvků používaných v elektrotechnice, a to rezistor, kondenzátor, cívka. Fyzikální interpretaci rezistoru může být odpor k přenosu náboje R_{ct} , interpretací kondenzátoru – kapacita elektrické dvojvrstvy C_{dl} . Fyzikální interpretace indukčnosti není jednoznačná a v odborné literatuře se objevuje zřídka. Impedance každého prvku je popsána rovnicí (viz *Tabulka II*) a na základě pravidel pro sériovou a paralelní kombinaci impedancí získáme matematický popis chování systému, jehož parametry lze stanovit regresí experimentálních dat.

Některé prvky EO jsou však specifické pouze pro elektrochemii. Takovýmto specifickým prvkem pro elektrochemii je například [23]:

- *konstantní fázový element Z_Q (CPE–Constant Phase Element)*

Prvek s konstantní fází (CPE) je obvodový prvek, který byl zaveden při zkoumání vlastností reálných elektrodových systémů s velkou nehomogenitou povrchu elektrod, která způsobuje ztráty energie. Tento obvodový prvek byl navržen pro náhradu kapacitoru a matematicky lze vyjádřit

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}, \quad (20)$$

kde Y_0 je vyjádřen v závislosti na parametru n . Pro $n = 1$ se prvek s konstantní fází nahradí kondenzátorem $X_C = -1/(\omega Y_0) = -1/(\omega C)$. Pro $n = 0$, odporem $R = 1/Y_0 = 1/G$ nebo cívkou $X_L = \omega/Y_0 = \omega L$ pro $n = -1$.

- *Warburgova impedance Z_W*

Warburgova impedance je zvláštní případ CPE, kdy $n = 0,5$. Dominuje na nižších frekvencích a způsobuje posuv fázového úhlu o 45° . Impedance je způsobena různou rychlostí difúze iontů pohybujících se z míst s vyšší koncentrací do míst s nižší koncentrací. Pro Warburgovu impedanci představující nekonečnou difúzi platí vztahy

$$|Z_W| = \frac{\sigma\sqrt{2}}{\sqrt{j\omega}}; Z_W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}, \quad (21)$$

kde parametr σ je tzv. *Warburgův koeficient*, který je dán

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{ox}(D_{ox})^{1/2}} + \frac{1}{C_{red}(D_{red})^{1/2}} \right), \quad (22)$$

kde R je plynová konstanta ($J K^{-1} mol^{-1}$), T je teplota (K), n je počet vyměněných elektronů, F je Faradayova konstanta ($C mol^{-1}$), C_{ox} , C_{red} jsou objemové koncentrace elektroaktivních částic ve své oxidované, resp. redukované formě ($mol m^{-3}$) a D_{ox} , D_{red} jsou difúzní koeficienty oxidované, resp. redukované formy ($m^2 s^{-1}$).

Tabulka II Prvky ekvivalentního obvodu

Prvek	Značka	Impedance
Rezistor	R	$Z_R = R$
Induktor	L	$Z_L = \omega L$
Kapacitor	C	$Z_C = \frac{1}{\omega C}$
Prvek s konstantní fází	Q	$Z_Q = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$
Warburgova impedance	W	$Z_W = \frac{\sigma\sqrt{2}}{\sqrt{j\omega}}$

Nejpoužívanější ekvivalentní model (viz *Obr. 8*) se skládá z odporu v sériovém (R_s) zapojení s paralelní kombinací odporu přenosu náboje (R_{ct}) a kapacity elektrické dvojvrstvy (C_{dl}). Pro výpočet komplexní impedance tohoto obvodu platí vztah

$$Z = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + j\omega R_{ct} C_{dl}}. \quad (23)$$

Zavedením časové konstanty, pro kterou v paralelním RC obvodu platí

$$\tau_{RC} = R_{ct} C_{dl} \quad (24)$$

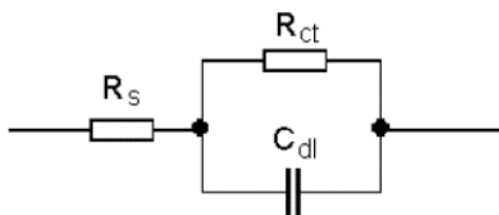
a dosazením do rovnice (23) dostaneme

$$Z = R_s + R_{ct} \frac{1 - j\omega\tau_{RC}}{1 + (\omega\tau_{RC})^2}. \quad (25)$$

Pro reálnou a imaginární složku impedance pak platí

$$Z' = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + (\omega\tau_{RC})^2}, \quad (26)$$

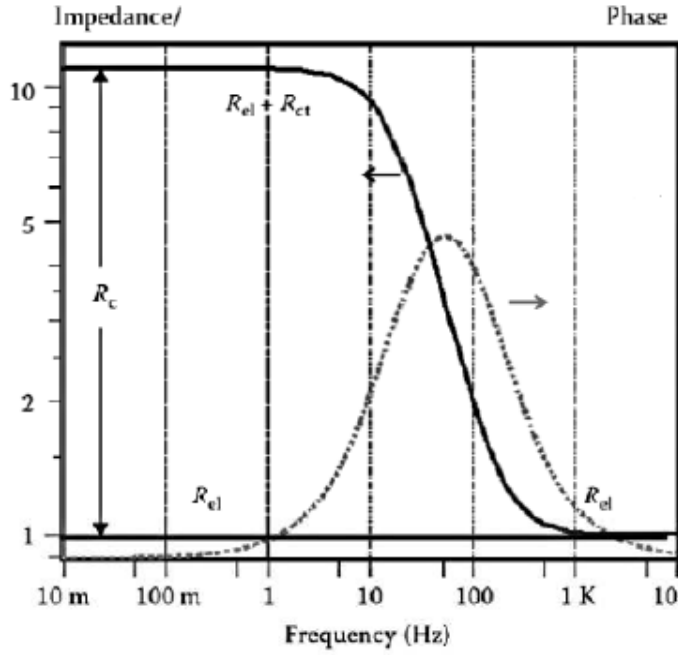
$$Z'' = -\frac{\omega R_{ct} \tau_{RC}}{1 + (\omega\tau_{RC})^2}. \quad (27)$$



Obr. 8 Schématické znázornění náhradního elektrického obvodu [23]

Grafické zobrazení

Obvykle se využívá dvou grafických vyjádření impedančních spekter, a to v komplexní rovině, kde je reálná složka impedance (Z') vynášena na osu x a imaginární složka (Z'') na osu y. V případě obecné teorie systému se nazývá *Nyquist graf*, který explicitně neobsahuje nezávislou proměnnou – frekvenci. K tomuto účelu slouží *Bode graf* (v semilogaritmickém zobrazení), kde je vynášena absolutní hodnota impedance proti frekvenci a fázový posuv proti frekvenci (viz *Obr. 9*), a to buď vše do jednoho grafu se dvěma osami y nebo do dvou samostatných grafů [16], [23].



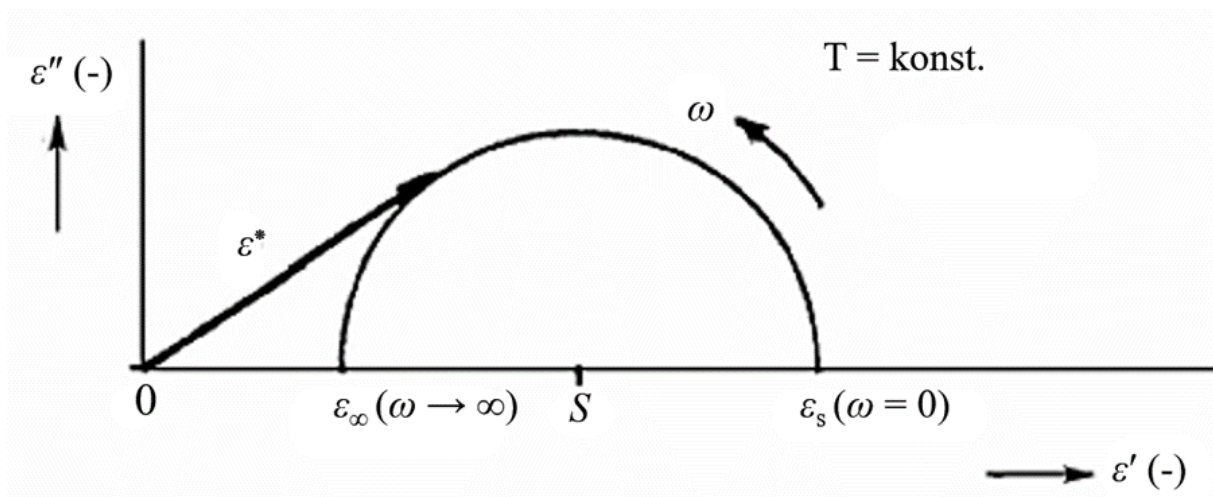
Obr. 9 Bode graf

Reprezentace impedance vyjadřuje nízkofrekvenční mezifázovou odezvu, kde jsou hodnoty impedance obvykle vysoké, a maskuje vysokofrekvenční odezvu, kde je impedance nízká. V případech, kdy je třeba analyzovat vzorek na vyšších frekvencích je praktická dielektrická analýza, která používá tzv. *Cole-Cole diagram* (viz Obr. 10), kde je vynášena imaginární část komplexní permitivity (ϵ'') proti reálné části (ϵ'). Každý bod grafu je tvořen uspořádanou dvojicí složek komplexní permitivity (ϵ' , ϵ''), jejichž parametrem je úhlová frekvence (ω). Přepočet impedance na hodnoty komplexní permitivity se provedou na základě mechanických rozměrů dielektrika (plocha, tloušťka). Cole-Cole diagram je grafickým zobrazením komplexní permitivity, pro kterou platí vztah odvozený Paulem Debyem, za předpokladu jedné relaxační doby [14]

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau}, \quad (28)$$

kde τ je relaxační doba, ϵ_{∞} je optická permitivita (pro $f \rightarrow \infty$), ϵ_s je statická permitivita (pro $f \rightarrow 0$). Po úpravě Debyho rovnice dostaneme rovnici

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_{\infty}}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{2}\right)^2. \quad (29)$$



Obr. 10 Cole-Cole diagram [14]

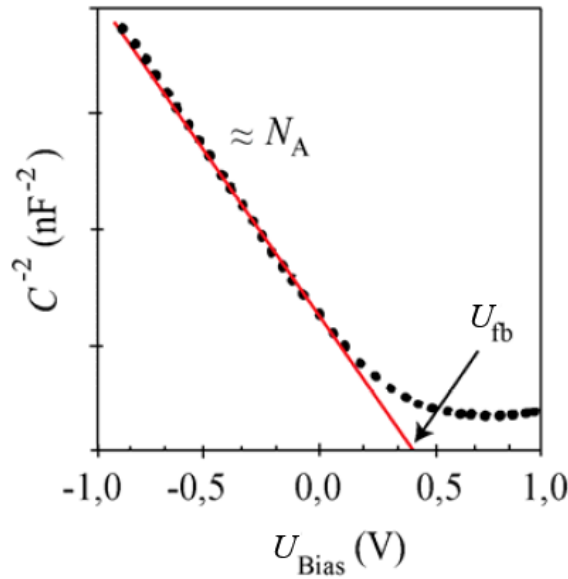
Kružnice má poloměr $r = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2$ a souřadnice středu $S = [r; 0]$.

2.3.3 Mott-Schottkyho (M-S) analýza

Analýza vychází z měření kapacitně napěťových (C-V) závislostí a stala se standardní technikou k získávání informací o elektrické kvalitě polovodičových materiálů. Z měření C-V závislostí lze získat parametry, jako je potenciální bariéra, „flat-band“ potenciál U_{fb} (napětí potřebné k vyrovnání pásů na rozhraní kov/polovodič, resp. napětí, při kterém jsou Fermiho hladiny v rovnováze), hustota (koncentrace) nosičů náboje N_{C-V} , šířka ochuzené (depletiční) oblasti W_D [24]. Závislost tloušťky depletiční oblasti na přiloženém napětí poskytuje informaci o vnitřních vlastnostech polovodiče, tedy o jaký typ se jedná (P nebo N), defekty v krystalické mřížce (pasti) aj. Kapacitu ochuzené oblasti lze určit měřením závislostí kapacity na aplikovaném napětí za tmy a vyhodnocením pomocí tzv. *Mott-Schottkyho rovnice*:

$$C^{-2} = \frac{2(U_{fb} - U)}{q\epsilon_0\epsilon_r N_{C-V} S^2}, \quad (30)$$

kde U_{fb} je „flat-band“ (rovné pásy) potenciál, U je aplikované předpětí, q je elementární náboj, N_{C-V} je hustota (koncentrace) povrchových stavů a S je aktivní plocha měřené součástky. Hodnota U_{fb} „flat-band“ potenciál, tedy napětí rovného pásu se získá extrapolací C^{-2} -V charakteristiky do nuly (lineární část grafu proložíme přímkou a v místě, kde přímka protne osu x odečteme hodnotu napětí), hodnota N_{C-V} , je určena ze směrnice extrapolační křivky (viz Obr. 11), pokud je výsledný sklon přímky záporný, jde o polovodič typu P v závislosti na inverzní hodnotě koncentrace akceptoru, pokud je sklon kladný, jde o polovodič typu N v závislosti na inverzní hodnotě koncentrace donoru.



Obr. 11 Grafické zobrazení M-S analýzy, upraveno [22]

Pro šířku ochuzené oblasti platí rovnice

$$W_D = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0 U_d}{qN_{C-V}}}, \quad (31)$$

kde U_d je difúzní potenciál při nulovém napětí, který lze vypočítat pomocí zjištěné hodnoty U_{fb} ze vztahu

$$U_d = U_{fb} + \frac{k_B T}{q}, \quad (32)$$

kde součin $k_B T$ odpovídá tepelné energii [25].

2.3.4 Schottkyho bariéra

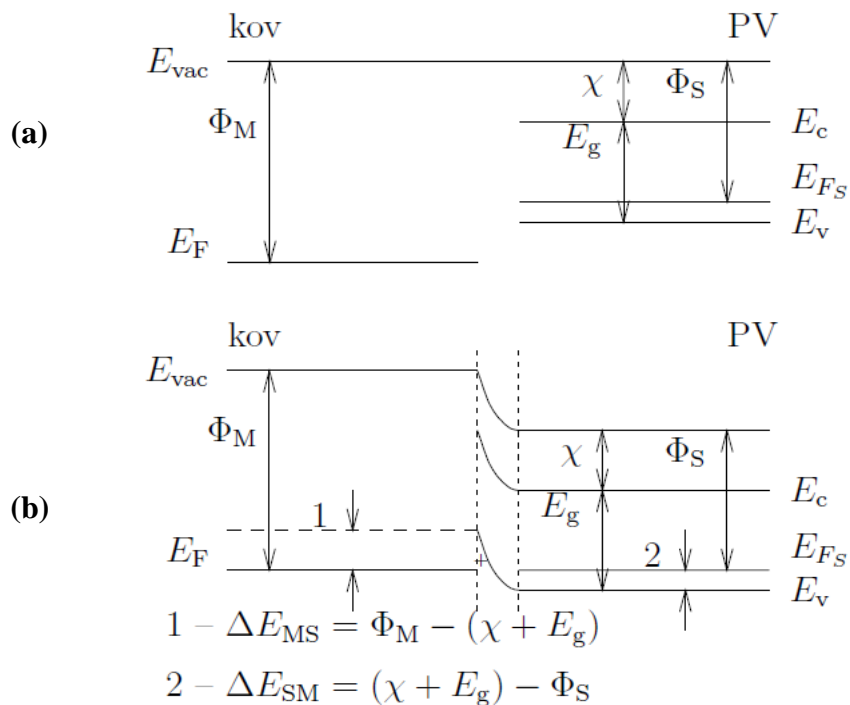
Potenciálová bariéra, která vzniká při přímém kontaktu kovu s polovodičem (rozhraní kov/polovodič) s rozdílnou polohou Fermiho hladiny (=FH je smyšlená vědecká veličina označující 50% pravděpodobnost, že elektron je pod nebo nad touto hladinou) je zobrazena na Obr. 12a, Obr. 13a. Po spojení kovu s polovodičem musí nastat termodynamická rovnováha, tedy musí dojít k vyrovnání FH. Vlivem vyrovnání FH vzniká deformace vodivostního E_C a valenčního E_V pásu (viz Obr. 12b, Obr. 13b), což vede k vytvoření ochuzené oblasti o šířce W_D a vnitřního napětí U_{Bias} . V závislosti na typu užitého polovodiče a rozdílu výstupních prací, dojde buď k vytvoření usměrňujícího (Schottkyho) nebo ohmického kontaktu. Přechod lze charakterizovat výškou Schottkyho bariéry Φ_B , kterou stanovíme pro polovodič typu N ze vztahu

$$\Phi_{B,n} = \Phi_M - \chi, \quad (33)$$

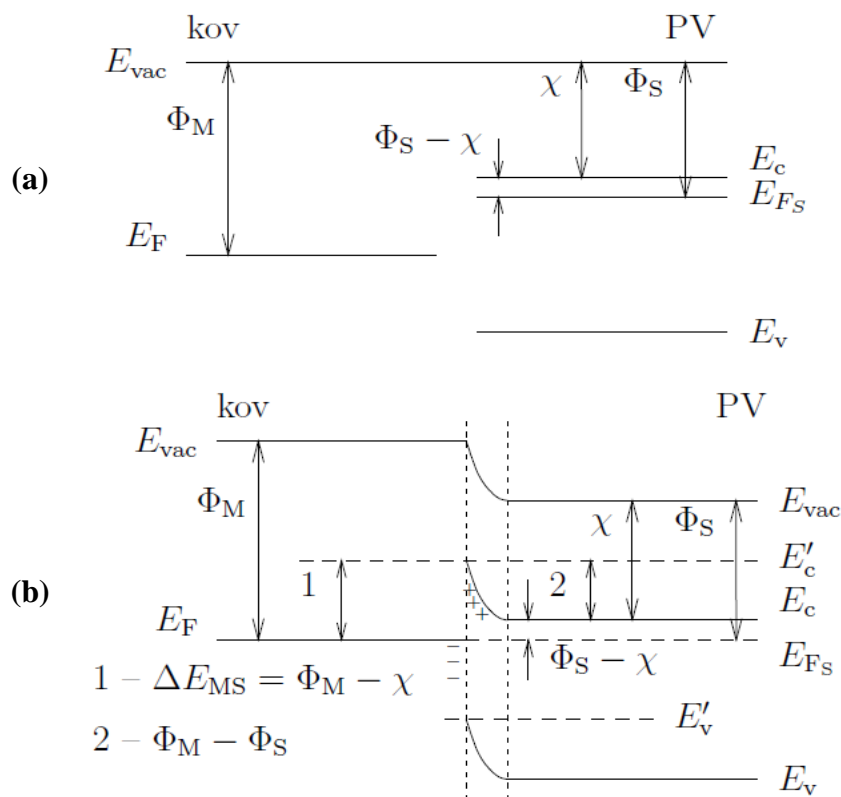
kde Φ_M je výstupní práce elektronů z kovu a χ je elektronová afinita polovodiče. Pro polovodiče typu P ze vztahu

$$\Phi_{B,p} = E_g - (\Phi_M - \chi). \quad (34)$$

Shottkyho kontakt vzniká, pokud $\Phi_B > 0$. Ohmický kontakt nastane, pokud $\Phi_B \leq 0$ nebo pokud je Φ_B dostatečně malá [31], [32].



Obr. 12 Pásové schéma kovu a polovodiče typu P (a) před spojením a (b) po spojení [32]



Obr. 13 Pásové schéma kovu a polovodiče typu N (a) před spojením a (b) po spojení [32]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

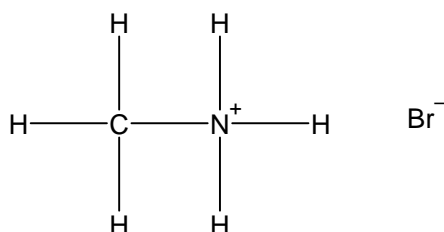
Předmětem této části práce je popis materiálů použitých k přípravě perovskitových monokrystalů metodou inverzní teplotní krystalizace, přípravou vzorků a jejich charakterizací metodou impedanční spektroskopie. Hlavní náplní experimentální části práce bylo studium dielektrických vlastností organicko-anorganických (hybridních) perovskitů.

3.1 Materiály

Monokrystal perovskitu MAPbBr_3 byl připraven z následujících chemikálií:

3.1.1 Methylamoniumbromid ($\text{CH}_3\text{NH}_2 \text{HBr}$, MABr)

Methylamoniumbromid ($\text{CH}_3\text{NH}_2 \text{HBr}$, 98%) je bílý prášek, organický prekurzor perovskitu, snadno rozpustný v DMF. Strukturní vzorec zobrazen na *Obr. 14*.



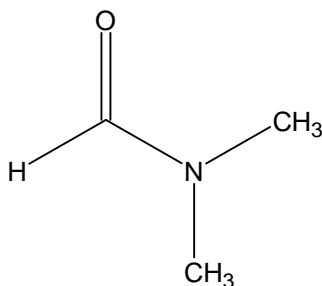
Obr. 14 *Strukturní vzorec methylamoniumbromidu (MABr)*

3.1.2 Bromid olovnatý (PbBr_2)

Bromid olovnatý (99,999%) je bílá krystalická látka, anorganický prekurzor perovskitu. Potenciálně karcinogenní a nebezpečný pro vodní prostředí.

3.1.3 *N, N*-dimethylformamid (DMF)

N, N-dimethylformamid (99,8%, bezvodý) je polární, bezbarvé rozpouštědlo, běžně používané pro chemické reakce. Při přípravě perovskitu MAPbBr_3 slouží k syntéze prekurzorů MABr a PbBr_2 . Strukturní vzorec zobrazen na *Obr. 15*.



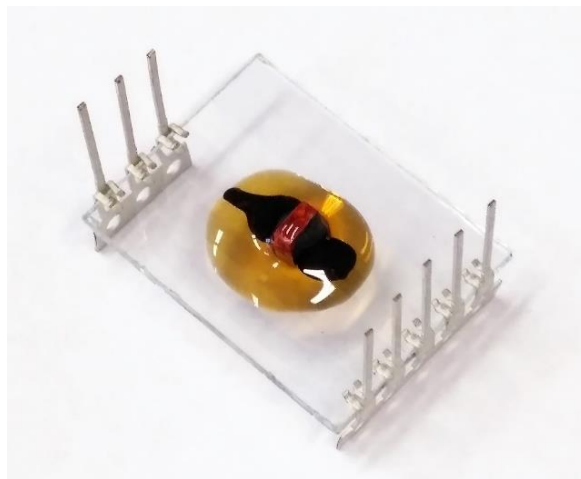
Obr. 15 *Strukturní vzorec N, N-dimethylformamidu (DMF)*

Uvedené chemikálie byly dodány firmou Sigma Aldrich (Steinheim, Německo).

Dále byl použit již připravený monokrystal perovskitu s chemickým vzorcem MAPbCl_3 .

3.2 Příprava vzorků

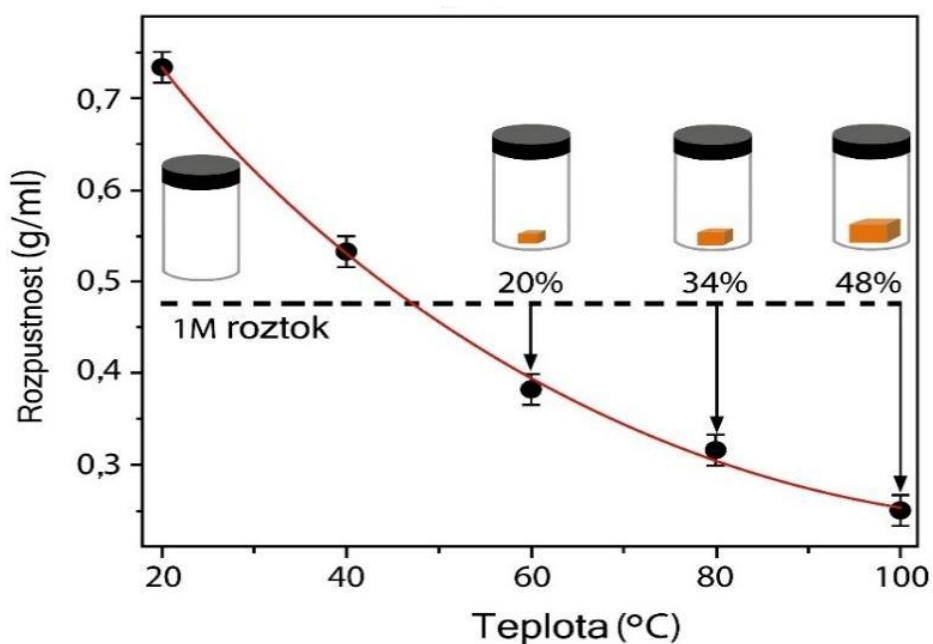
Monokrystaly hybridních halogenidových perovsitů byly vypěstovány metodou inverzní teplotní krystalizace (ITC). Takto připravené monokrystaly byly opatřeny kontakty, na dvou protilehlých fazetách uhlíkovou pastou, a následně zapouzdřeny epoxidovou pryskyřicí, aby nedošlo k degradaci perovskitového materiálu vlivem atmosférické vlhkosti a kyslíku (viz Obr. 16). Pro měření dielektrických charakteristik byly k vzorkům upevněny vodivé kontakty.



Obr. 16 Vzorek monokrystalu MAPbBr_3 připravený k měření dielektrických vlastností

3.2.1 Inverzní teplotní krystalizace (ITC)

Velké krystaly perovsitů lze rychle vyrobit zvýšením teploty prekurzorového roztoku DMF / DMSO / GBL, což je důsledkem abnormální rozpustnosti perovskitu v těchto rozpouštědlech. Během zahřívání nasyceného prekurzorového roztoku se vysrážejí krystaly perovskitu na dně roztoku, jelikož koncentrace prekurzoru je větší než jeho rozpustnost. Skupina kolem prof. Liu zjistila, že konkrétní rozpouštědlo funguje nejlépe pro určitý halogenid perovskitu. Například DMSO je nejvhodnější pro MAPbCl_3 , DMF pro MAPbBr_3 a GBL pro MAPbI_3 [9]. Inverzní teplotní krystalizací (ITC) lze vypěstovat monokrystaly perovsitů rychlostí až $20 \text{ mm}^3/\text{h}$ [26]. Závislost rozpustnosti na teplotě pro perovskitový materiál MAPbBr_3 v rozpouštědle DMF je zobrazena na Obr. 17. Zajímavé je, že tvorba krystalů MAPbBr_3 a MAPbI_3 je reverzibilní proces, a krystaly zmizí, když se roztok zchladí na pokojovou teplotu [8]. Tato metoda je vhodná pro přípravu pravidelných a velkých krystalů, pokud je do prekurzorového roztoku vložen zárodečný krystal. V opačném případě často dojde k vysrážení několika drobných krystalů, jejichž růst a pravidelnost se vzájemně ovlivňují.



Obr. 17 Rozpustnost MAPbBr_3 v DMF [27]

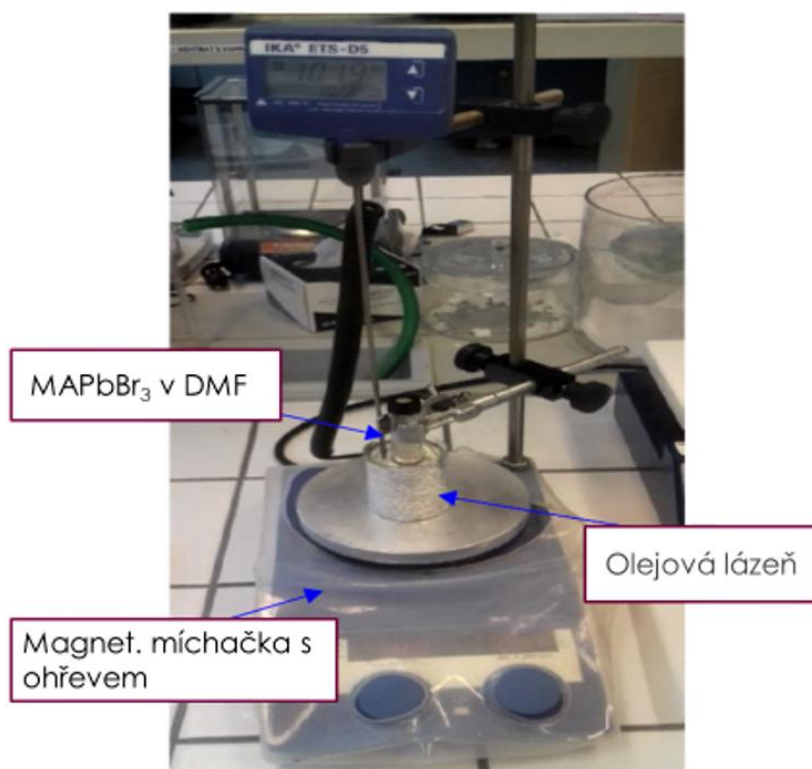
3.2.2 Příprava monokrystalů MAPbBr_3

Monokrystaly MAPbBr_3 byly připravovány v běžné chemické laboratoři za standardních podmínek (pokojová teplota, okolní atmosféra). Ve zkumavce s rovným dnem byl připraven ekvimolární roztok MABr a PbBr_2 v rozpouštědle DMF. Zkumavka s připraveným roztokem byla zahřívána v olejové lázni, nastavená teplota byla $50\text{ }^\circ\text{C}$ (aparatura zobrazena na Obr. 19), dále byla teplota zvyšována přibližně po pěti minutách o $2\text{ }^\circ\text{C}$. Růst krystalů byl ukončen při $104\text{ }^\circ\text{C}$, krystaly byly z roztoku odebrány a osušeny. Uschovány byly jako zárodečné krystaly (viz Obr. 18) pro příští pěstování monokrystalů o rozměrech $0,5 - 5\text{ mm}$.

Přesné rozměry krystalů použitých k měření byly zjištěny pomocí snímku pořízeného na optickém mikroskopu a následným přepočtem velikosti pixelů ze snímku kalibračního obrazce pro čtyřnásobné zvětšení objektivem. K výpočtu relativní permitivity bylo třeba znát plochu (S) rozhraní kontakt/perovskit a tloušťku (d) krystalu (vzdálenost mezi elektrodami).



Obr. 18 Připravené zárodečné krystaly MAPbBr_3



Obr. 19 Aparatura pro přípravu monokrystalů perovskitů metodou ITC

3.3 Charakterizace vzorků

Měření experimentálních vzorků bylo prováděno na pracovišti Ústavu fyzikální a spotřební chemie, Fakulty chemické, Vysokého učení technického v Brně.

Měřeny byly dva krystaly, a to MAPbCl_3 tloušťky 2,5 mm a MAPbBr_3 tloušťky 1,05 mm. Dielektrické vlastnosti připravených krystalů byly následně analyzovány na základě teorie z oblasti impedanční spektroskopie (viz kapitola 2.3).

3.3.1 Impedanční charakteristiky (IS)

Ke studiu dielektrických vlastností byla použita impedanční spektroskopie. Měření bylo provedeno pomocí impedančního analyzátoru Solartron SI 1260 s přídatným modulem Solartron Dielectric Interface 1296 (viz Obr. 20). K analýze byl použit program SMarT v3.0.1. Měření probíhala za standardních laboratorních podmínek za tmy (krystal MAPbCl_3 a MAPbBr_3) a za světla (pouze krystal MAPbCl_3). K zaznamenání rychlých elektrodoých dějů (přenos náboje), i těch pomalých (difúzní děje) byl nastaven rozsah frekvencí od 1 mHz do 1 MHz, samotné měření probíhalo od vysokých (rychlé děje) frekvencí k nízkým (pomale děje). Měření probíhalo při 0 V stejnosměrném předpětím (DC Bias) a amplituda střídavého napětí (AC) byla nastavena na 0,1 V, tedy tak aby odezva systému byla lineární, a nedocházelo k nevratným změnám na povrchu krystalu. Výsledná data byla exportována do souboru ve formátu CSV, a dále zpracována v programu MS Excel.

3.3.2 Kapacitně-napět'ové charakteristiky (C-V)

Kapacitně-napět'ové (C-V) měření závislostí probíhalo při konstantní frekvenci (1 Hz), tato frekvence je zjištěna v předchozím měření IS pro různá přiložená předpětí a následným vyhodnocením dat. V místě, kde dochází k modifikaci tloušťky ochuzené vrstvy je C-V charakteristika závislá na aplikovaném předpětí. Krystal MAPbCl_3 byl změřen v rozsahu od -1,5 do -3 V s krokem 0,1 V. Krystal MAPbBr_3 byl změřen v rozsahu od 0 do -0,8 V s krokem 0,4 V, a dále do -2,6 V s krokem 0,2 V. Výsledná data byla taktéž exportována do souboru ve formátu CSV a zpracována v programu MS Excel.



Obr. 20 Impedanční analyzátor Solartron SI 1260 (vlevo), přídatný modul Solartron Dielectric Interface 1296 (vpravo) [28]

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V první části této kapitoly jsou prezentovány výsledky měření dielektrických vlastností monokrystalů perovskitů. V rámci experimentu byly změřeny impedanční charakteristiky (spektra) pro krystal MAPbCl_3 a MAPbBr_3 . Na základě změřených impedančních spekter krystalů byl nalezen náhradní elektrický obvod (model) a určeny jeho parametry. Náhradní elektrický obvod byl modelován (fitován) z dat měření při 0 V stejnosměrném předpětí za tmy. Z modelových parametrů byla určena relativní permitivita (ϵ_r).

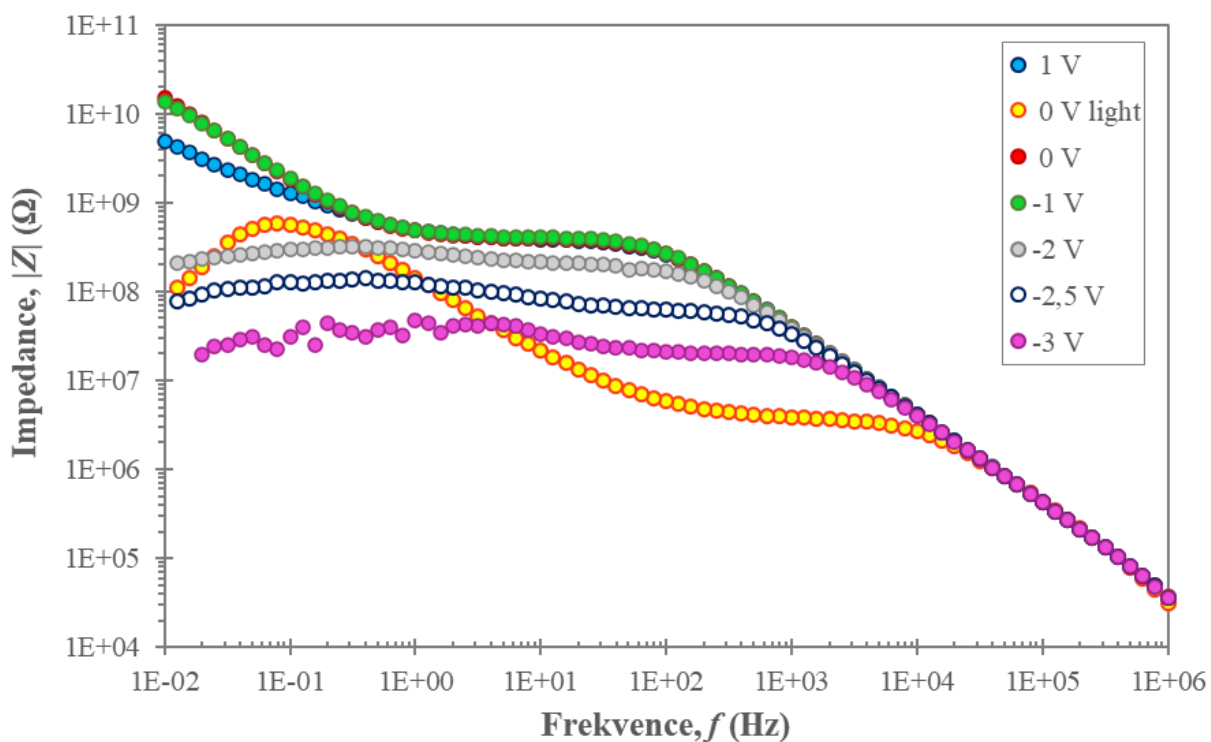
V druhé části kapitoly jsou prezentovány výsledky C-V charakteristik – měření kapacity v závislosti na potenciálu (aplikovaném DC napětí/předpětí).

4.1 Impedanční charakteristiky

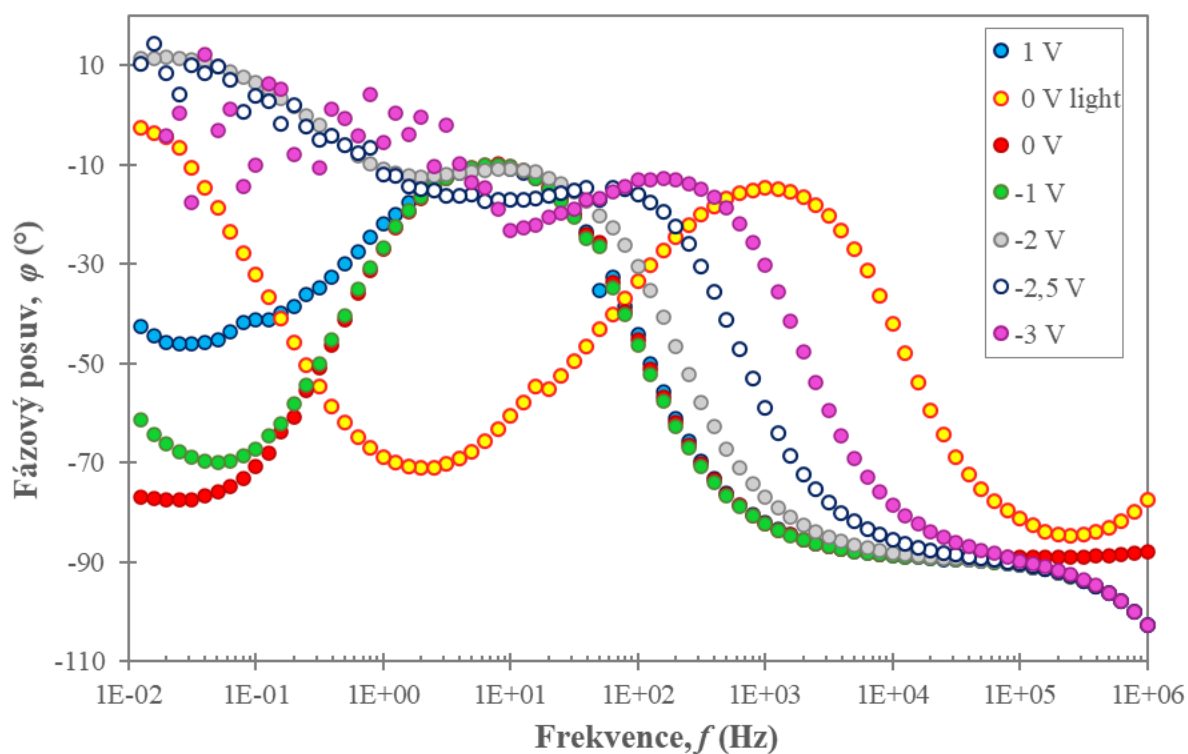
V rámci experimentu byla provedena elektrická charakterizace perovskitových krystalů metodou impedanční spektroskopie. Měření IS probíhala za účelem stanovení náhradního elektrického obvodu (model) a stanovení dielektrické konstanty (relativní permitivita).

MAPbCl_3

Ukázky naměřených závislostí velikosti impedance $|Z| = \sqrt{R^2 + X^2}$ a fázového posuvu $\varphi = \arctan(X/R)$ na frekvenci ve formě Bode grafů pro krystal MAPbCl_3 jsou uvedeny na *Obr. 21* a *Obr. 22*. Ze závislosti velikosti impedance na frekvenci (viz *Obr. 21*) lze pozorovat (při nízké a střední frekvenci), že se zvyšujícím se záporným DC napětím dochází ke snižování hodnoty velikosti impedance. Největší pokles impedance lze pozorovat po osvětlení krystalu, jelikož perovskit je fotovodivý materiál, po osvětlení se zvýší vodivost o několik řádů a impedance klesne, což je v souladu s dříve reportovanými výsledky [29]. Ze závislosti fázového posuvu na frekvenci (viz *Obr. 22*) lze pozorovat, že při nízké frekvenci ($\text{LF} > 0,01 \text{ Hz}$) dochází se zvyšováním záporného předpětí ke změně z kapacitního charakteru ($\varphi = -90^\circ$) na odporový (ohmický) charakter ($\varphi = 0^\circ$). Dále pozorujeme při střední frekvenci ($1 \text{ Hz} < \text{MF} < 1 \text{ kHz}$), při aplikovaném vyšším záporném DC napětí počínaje -2 V , posuv odporového charakteru směrem k vyšším frekvencím. Po osvětlení krystalu a aplikovaném 0 V DC napětí lze v porovnání s aplikovaným 0 V DC napětím za tmy pozorovat skokovou změnu z kapacitního na odporový charakter při LF.

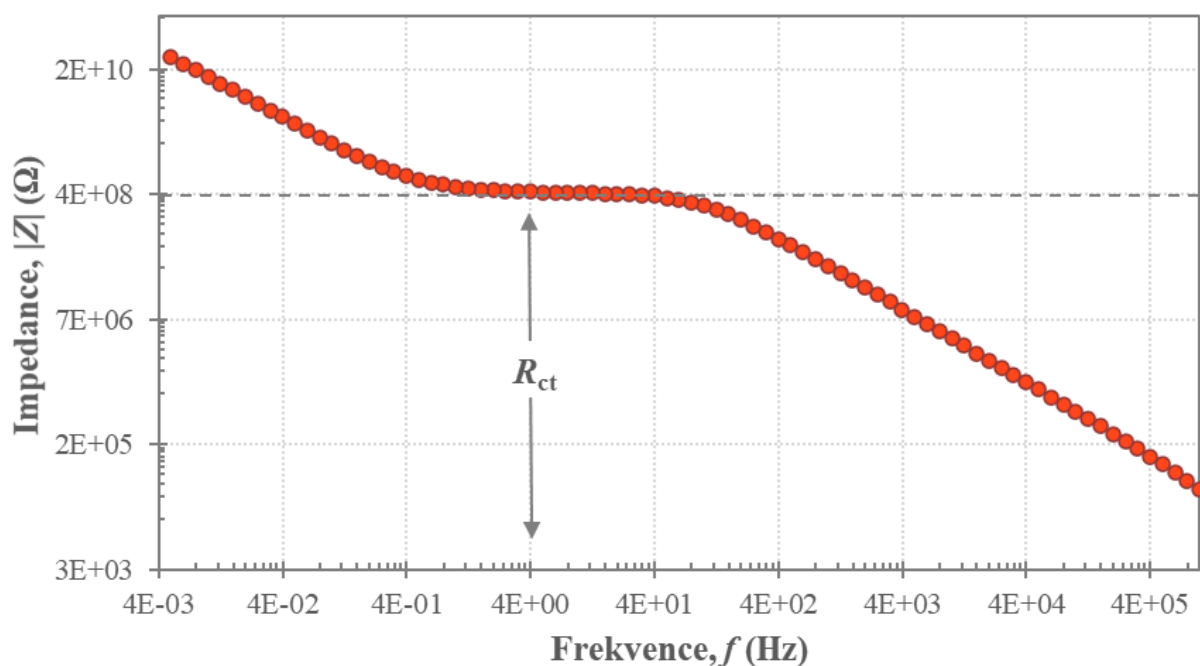


Obr. 21 Graf závislosti velikosti impedance na frekvenci (krystal MAPbCl_3) při různých předpětích za tmy a při 0 V předpětí za světla

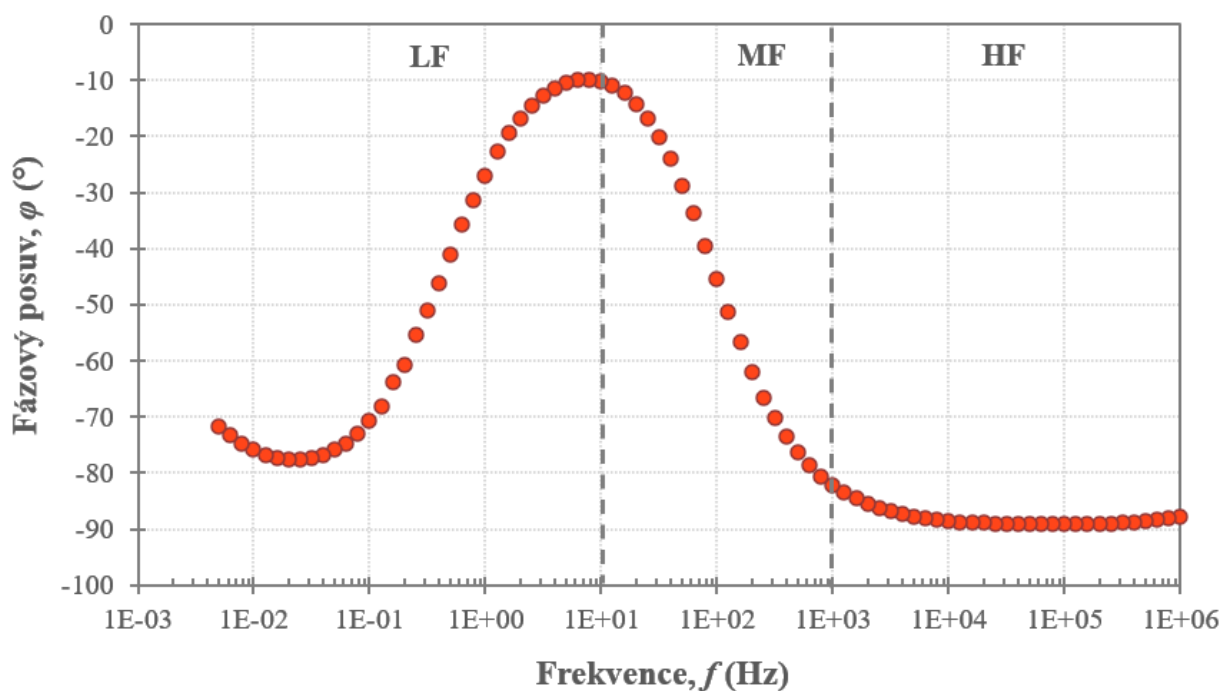


Obr. 22 Graf závislosti fázového posuvu na frekvenci (krystal MAPbCl_3) při různých předpětích za tmy a při 0 V předpětí za světla

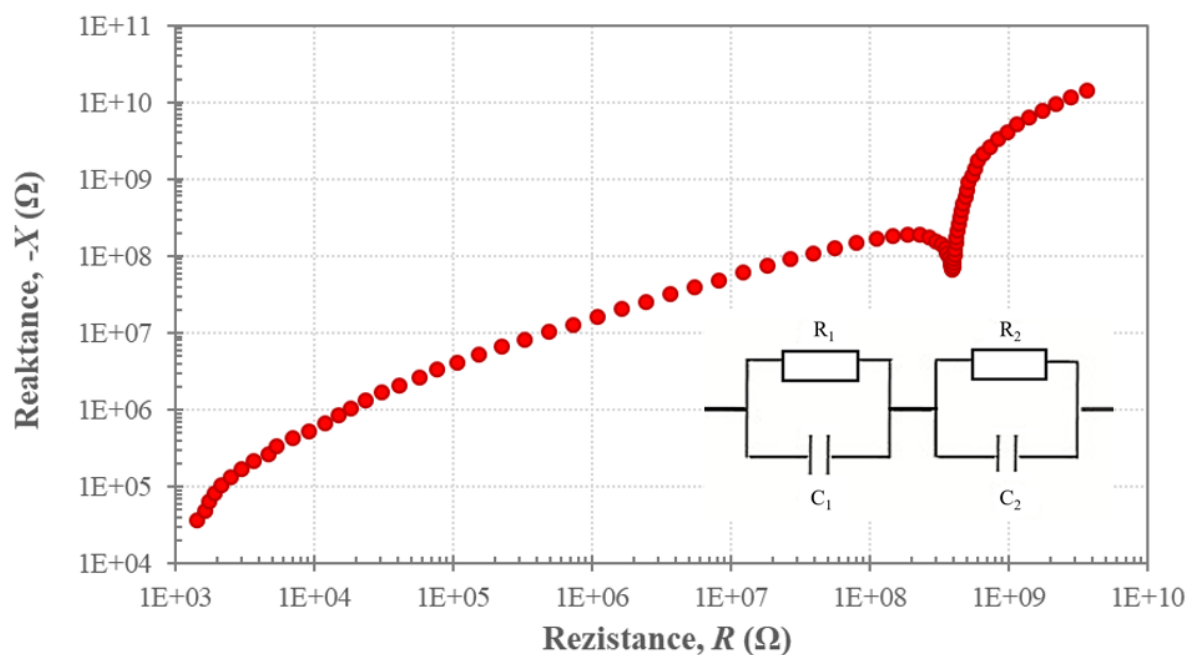
Měření IS vycházelo z měření velikosti impedance $|Z| = \sqrt{R^2 + X^2}$ a fázového posuvu mezi rezistancí a reaktancí $\varphi = \arctan(R/X)$. Ze závislosti fázového posuvu na frekvenci (viz Obr. 24) lze pozorovat při nízkých frekvencích (LF < 10 Hz) kapacitní charakter s částečnou disperzí, pro ideální kapacitní charakter by fázový posuv činil -90° , zde je posuv -80° , poté se úhel zvyšuje na hodnotu -10° , tedy odporový charakter s částečnou disperzí, pro ideální odporový charakter by fázový posuv činil 0° . Přechod kapacitního charakteru na odporový naznačuje paralelní RC obvod. Při střední frekvenci (MF) se úhel opět snižuje až na hodnotu -90° (kapacitní charakter), což naznačuje další paralelní RC obvod. Při vysoké frekvenci (HF > 1 kHz) má krystal konstantní čistě kapacitní charakter. Ze závislosti velikosti impedance na frekvenci (viz Obr. 23) lze pozorovat se snižující se frekvencí nárůst impedance, odporový charakter pozorujeme v oblasti, kde je impedanční křivka rovnoběžná s osou frekvence a hodnotu příslušného odporu můžeme odečíst na ose y (viz Obr. 23). Na grafu závislosti reaktance na rezistanci (viz Obr. 25) tzv. Cole-Cole diagramu pozorujeme dvě půlkružnice (pro lepší názornost zobrazeno v logaritmickém měřítku), tedy pro popis procesů probíhajících v systému je třeba dvou paralelních modelů RC obvodů zapojených v sérii.



Obr. 23 Bode graf závislosti velikosti impedance na frekvenci (krystal MAPbCl_3 , 0 V za tmy)



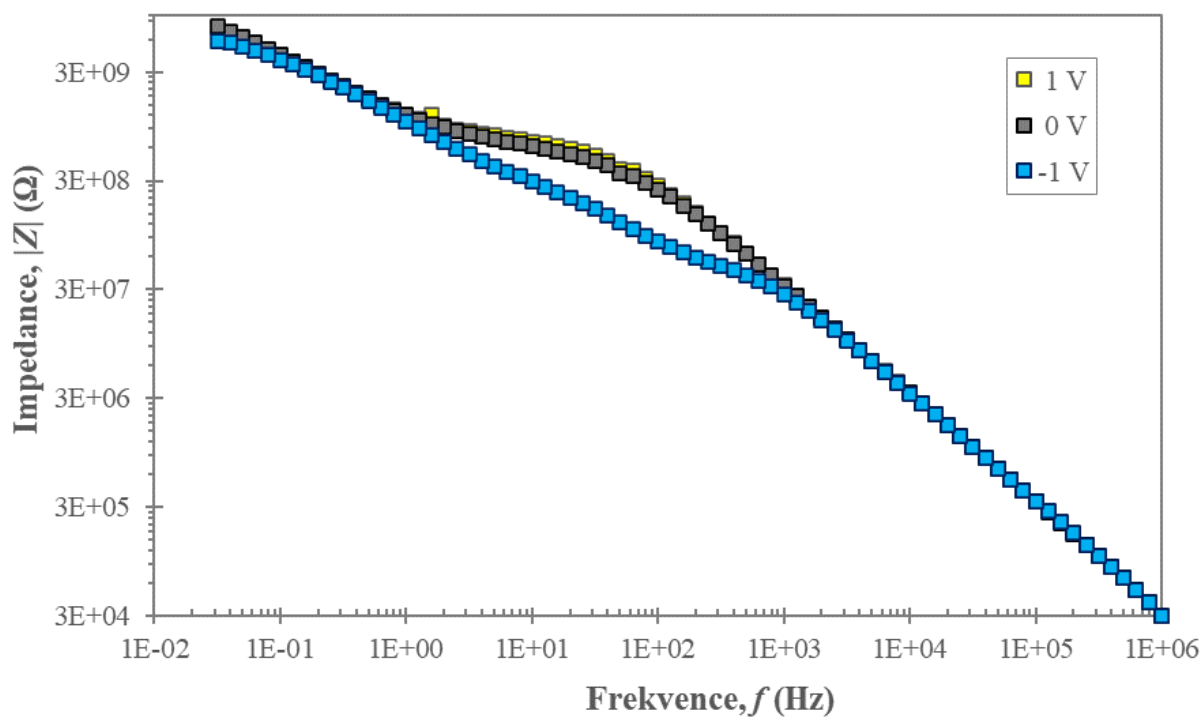
Obr. 24 Bode graf závislosti fázového posuvu na frekvenci (krystal MAPbCl_3 , 0 V za tmy) s vyznačeným rozdělením frekvencí na nízké (LF), střední (MF) a vysoké frekvence (HF)



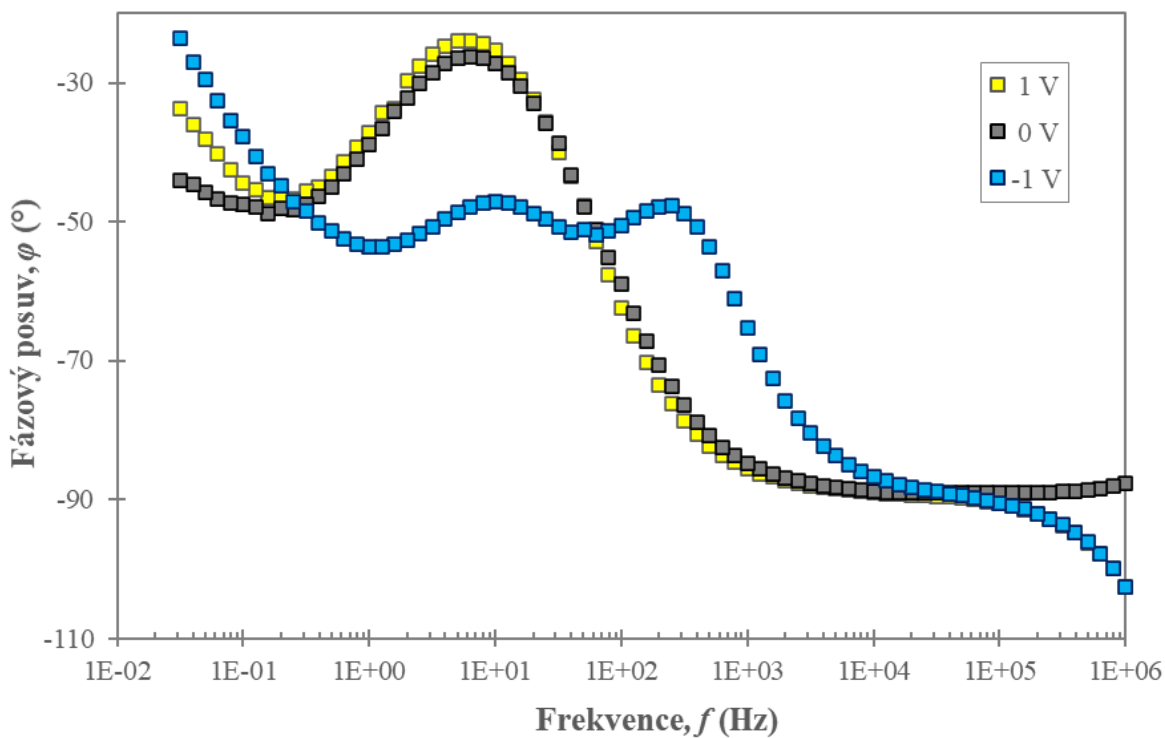
Obr. 25 Cole-Cole diagram pro závislost reaktance na rezistanci (krystal MAPbCl_3 , 0 V za tmy)

MAPbBr₃

Ukázky naměřených závislostí velikosti impedance na frekvenci a fázového posuvu na frekvenci ve formě Bode grafů pro krystal MAPbBr_3 jsou uvedeny na Obr. 26 a Obr. 27. Z grafu závislosti velikosti impedance na frekvenci (viz Obr. 26) lze pozorovat pokles velikosti impedance (při frekvenci 1–1 000 Hz), což je důsledek neidealit kontaktů, v ideálním případě by měla být křivka pro předpětí –1 V symetrická s křivkou opačné polarit, tedy s křivkou pro předpětí 1 V.



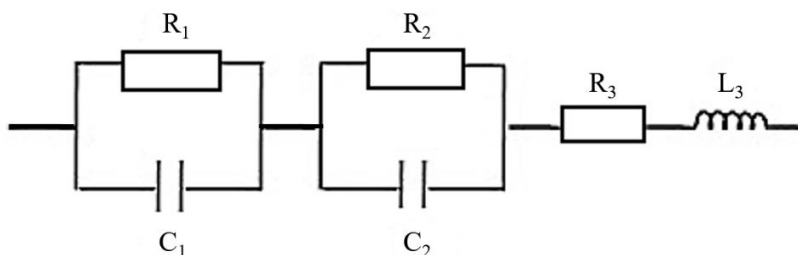
Obr. 26 Graf závislosti velikosti impedance na frekvenci (krystal MAPbBr₃) pro předpětí od +1 V do -1 V, za tmy



Obr. 27 Graf závislosti fázového posuvu na frekvenci (krystal MAPbBr₃) pro předpětí od +1 V do -1 V, za tmy

4.1.1 Ekvivalentní obvod (model)

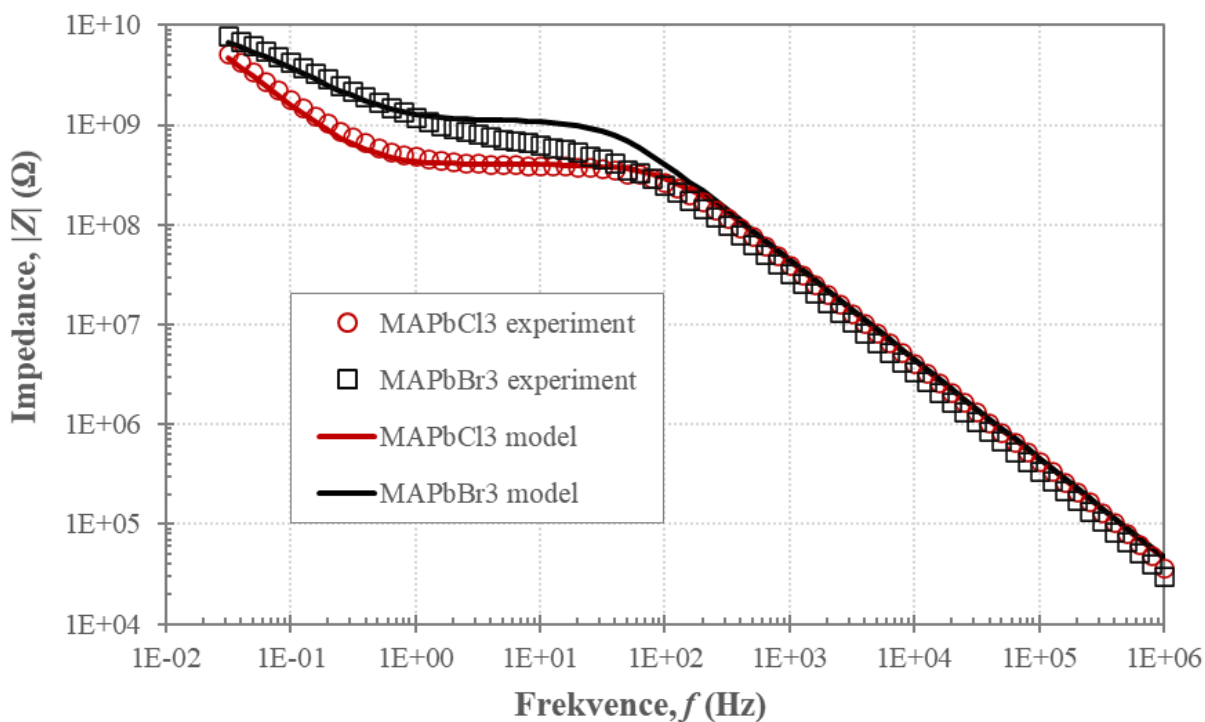
Na základě naměřených impedančních charakteristik (spekter) byl nalezen model ekvivalentního obvodu (EO) zkoumaných krystalů. Model EO je zobrazen na *Obr. 28*, pro oba krystaly (MAPbCl_3 i MAPbBr_3) je model stejný. Matematické vyjádření uvedeného EO krystalů perovskitů vyjadřuje rovnice (35). Rovnici lze získat na základě pravidel pro sériovou a paralelní kombinaci impedancí, a její konstanty byly určeny při regresi experimentálních dat pomocí programu vyvinutého na Fakultě chemické.



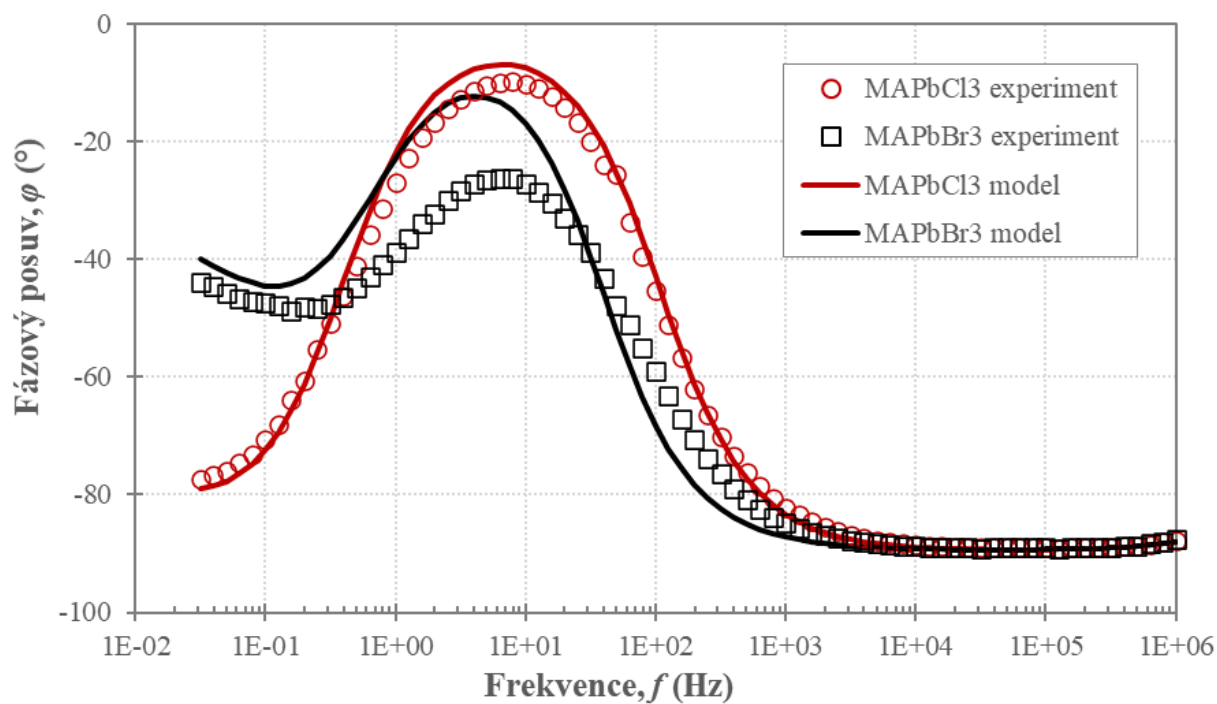
Obr. 28 Model ekvivalentního obvodu pro měřené krystaly MAPbCl_3 a MAPbBr_3

$$Z = \frac{R_1}{1 + j\omega R_1 C_1} + \frac{R_2}{1 + j\omega R_2 C_2} + (R_3 + j\omega L_3) \quad (35)$$

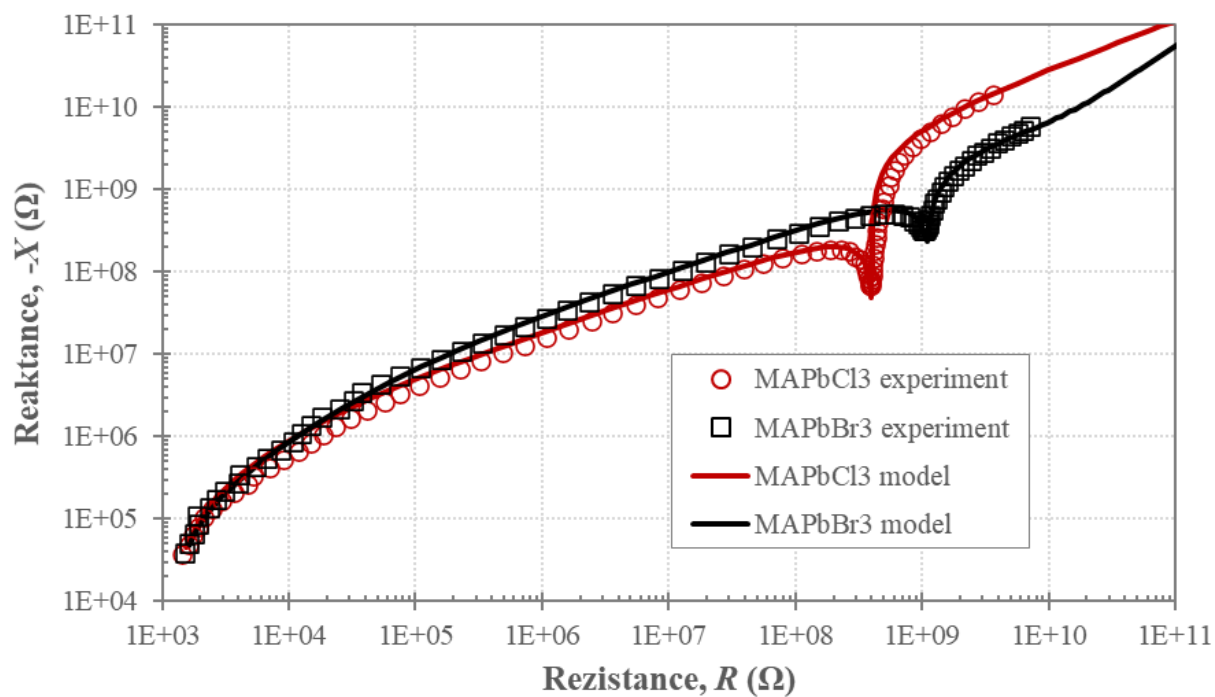
Následující Bode diagramy (*Obr. 29* a *Obr. 30*) a Cole-Cole diagram (*Obr. 31*) ukazují experimentální data (při 0 V DC napětí za tmy) a jejich aproximaci uvedeným ekvivalentním obvodem.



Obr. 29 Fitování Bode diagramu závislosti velikosti impedance na frekvenci pro krystal MAPbCl_3 a MAPbBr_3



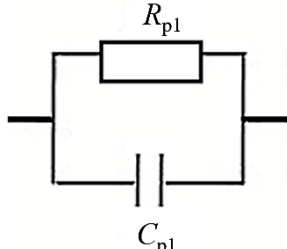
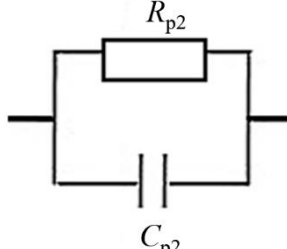
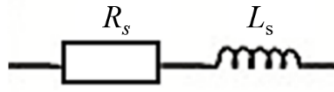
Obr. 30 Fitování Bode diagramu závislosti fázového posuvu na frekvenci pro krystal MAPbCl₃ a MAPbBr₃



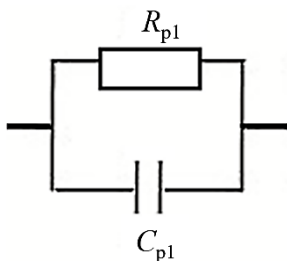
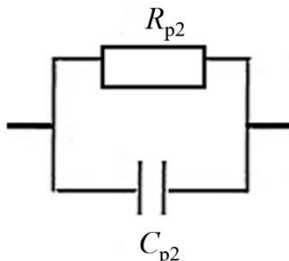
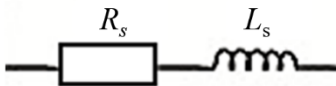
Obr. 31 Fitování Cole-Cole diagramu pro závislost reaktance na rezistanci pro krystal MAPbCl₃ a MAPbBr₃

Odpovídající parametry jednotlivých prvků EO (modelu), zjištěné pomocí programu z naměřených impedančních charakteristik (spekter) jsou uvedeny pro oba krystaly v tabulkách níže (viz *Tabulka III* pro MAPbCl₃ a *Tabulka IV* pro MAPbBr₃).

Tabulka III Parametry ekvivalentního obvodu pro krystal MAPbCl₃

MAPbCl ₃	Z ₁	n ₁	P	Z ₂	n ₂	P	Z ₃	n ₃	S
R (Ω)	4,00 × 10 ⁸	0	1	2,00 × 10 ¹⁰	0,365	1	1,2 × 10 ³	0	1
L (H)	–			–			2,0 × 10 ⁻⁶	-1	1
C (F)	3,80 × 10 ⁻¹²	0,995	1	1,00 × 10 ⁻⁹	1	1	–		
C ₀ (F)	2,83 × 10 ⁻¹⁴			2,83 × 10 ⁻¹⁴			–		
ε _r (-)	1,34 × 10 ²			3,53 × 10 ³					
τ (s)	1,52 × 10 ⁻³			2,00 × 10 ¹					
	<div>Paralelní RC</div> 			<div>Paralelní RC</div> 			<div>Sériový RL</div> 		

Tabulka IV Parametry ekvivalentního obvodu pro krystal MAPbBr₃

MAPbBr ₃	Z_1	n_1	P	Z_2	n_2	P	Z_3	n_3	S
$R\ (\Omega)$	$1,10 \times 10^9$	0	1	$4,50 \times 10^9$	0,32	1	$1,2 \times 10^3$	0	1
$L\ (H)$	–			–			$2,0 \times 10^{-6}$	–1	1
$C\ (F)$	$3,80 \times 10^{-12}$	0,994	1	$3,00 \times 10^{-10}$	1	1	–		
$C_0(F)$	$6,75 \times 10^{-14}$			$6,75 \times 10^{-14}$			–		
$\epsilon_r\ (-)$	$5,63 \times 10^1$			$4,45 \times 10^3$					
$\tau\ (s)$	$4,18 \times 10^{-3}$			$1,35 \times 10^0$					
	<div>Paralelní RC</div> 			<div>Paralelní RC</div> 			<div>Sériový RL</div> 		

Prvek CPE (constant phase element) je v ekvivalentním obvodu používán k dokreslení míry neidealit prvku (zde kondenzátoru nebo odporu) při disperzi (rozptylu) nosičů náboje, jehož

mírou je exponent n . Hodnota exponentu parametru CPE (n) je v rozmezí 0–1, pro hodnoty exponentu $n \rightarrow 1$ bude náhradní prvek blížit ideální kapacitě (kondenzátoru) a pro hodnoty exponentu $n \rightarrow 0$ ideálnímu rezistoru (odporu). Zavedení prvku CPE výrazně napomáhá procesu fitování zjištěných impedančních dat.

Disperze kapacity je způsobena různou setrvačností elektrických dipólů, tedy elektrické dipóly se nepolarizují stejnou rychlostí. Časové konstanty při disperzi kapacity vyjadřují interakci elektrického pole dipólu MA^+ s dipólem Cl^- , resp. Br^- , jejich hodnoty jsou 1,52 ms, resp. 4,18 ms, tedy chlór má kratší časovou konstantu.

Disperze odporu znamená, že volné nosiče náboje se ve střídavém elektrickém poli pohybují k jedné nebo druhé elektrodě, v závislosti na setrvačnosti každý z krystalů trochu jiné (0,365 chlór a 0,32 brom). Časové konstanty při disperzi odporu jsou poměrně velké (20 s, resp. 1,35 s.), bude se tedy asi jednat o ionty, chlór je lehčí (35,43) než brom (79,904), vychýlí se z rovnovážné polohy dál, tudíž bude mít delší časovou konstantu. Sériový odpor a indukčnost jsou vlastnosti kontaktů.

Časové konstanty (τ) byly stanoveny dle rovnice (24) dosazením parametrů R a C .

Relativní permitivita byla určena z nízkofrekvenčních závislostí kapacitance na frekvenci, resp. z modelových parametrů závislostí. Pro krystal $MAPbCl_3$ je relativní permitivita určena dle vztahu

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0}, \quad (36)$$

kde $C = (3,80 \times 10^{-12})$ F, hodnota C_0 byla určena pomocí vztahu

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d}, \quad (37)$$

kde $\varepsilon_0 = (8,854 \times 10^{-12})$ F m⁻¹ je permitivita vakua, $S = (8 \times 10^{-6})$ m² plocha rozhraní kontakt/perovskit a $d = 0,0025$ m tloušťka krystalu (vzdálenost mezi elektrodami). Po dosazení obdržíme pro geometrickou kapacitu kondenzátoru hodnotu

$$C_0 = (2,83 \times 10^{-14}) \text{ F}. \quad (38)$$

Následně dosazením do rovnice (36) obdržíme pro relativní permitivitu hodnotu

$$\varepsilon_r = 134,12. \quad (39)$$

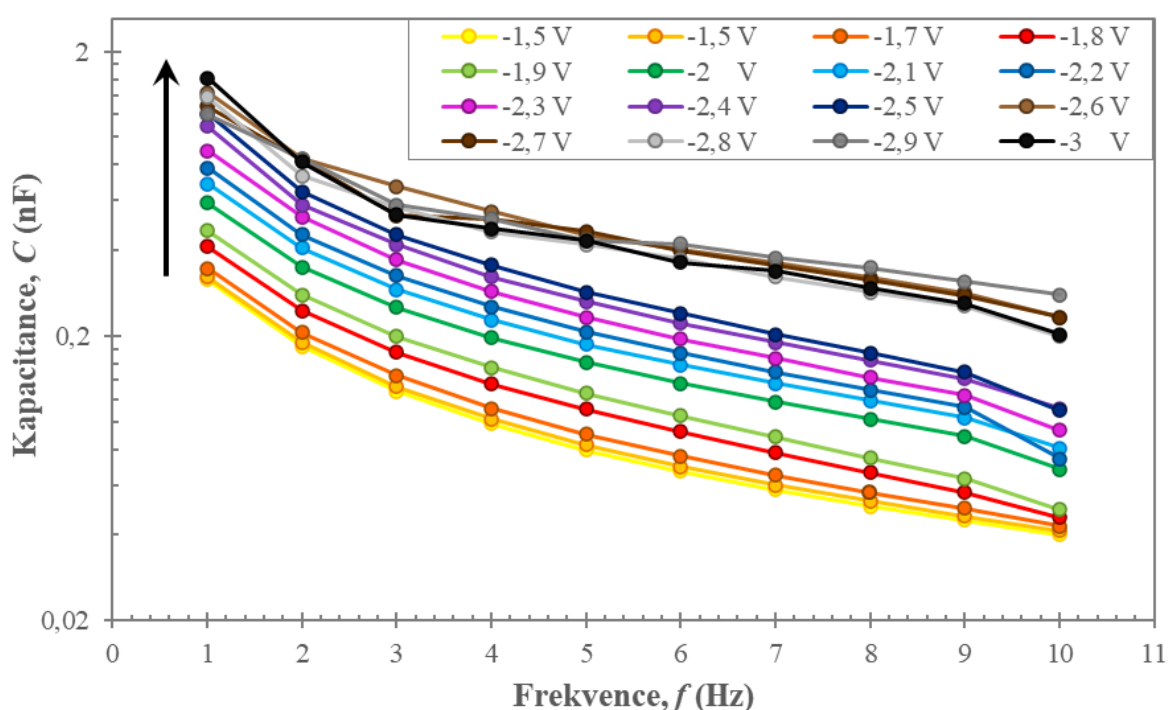
Pro krystal $MAPbBr_3$ je způsob výpočtu totožný a relativní permitivita

$$\varepsilon_r = 56,33. \quad (40)$$

4.2 C-V charakteristiky

Analýza měření závislosti kapacity na DC napětí se stala standardní technikou získávání informací o elektrické kvalitě materiálů. Z C-V měření lze zjistit hustotu nosičů náboje za předpokladu, že analyzovaný materiál je polovodič a měřenou kapacitu lze interpretovat, jako kapacitu vrstvy prostorového náboje, za těchto podmínek lze hustotu nosičů náboje zjistit z lineární části závislosti $1/C^2 = f(U_{\text{Bias}})$ vyjádřenou pomocí tzv. Mott-Schottky rovnice viz rovnice (30).

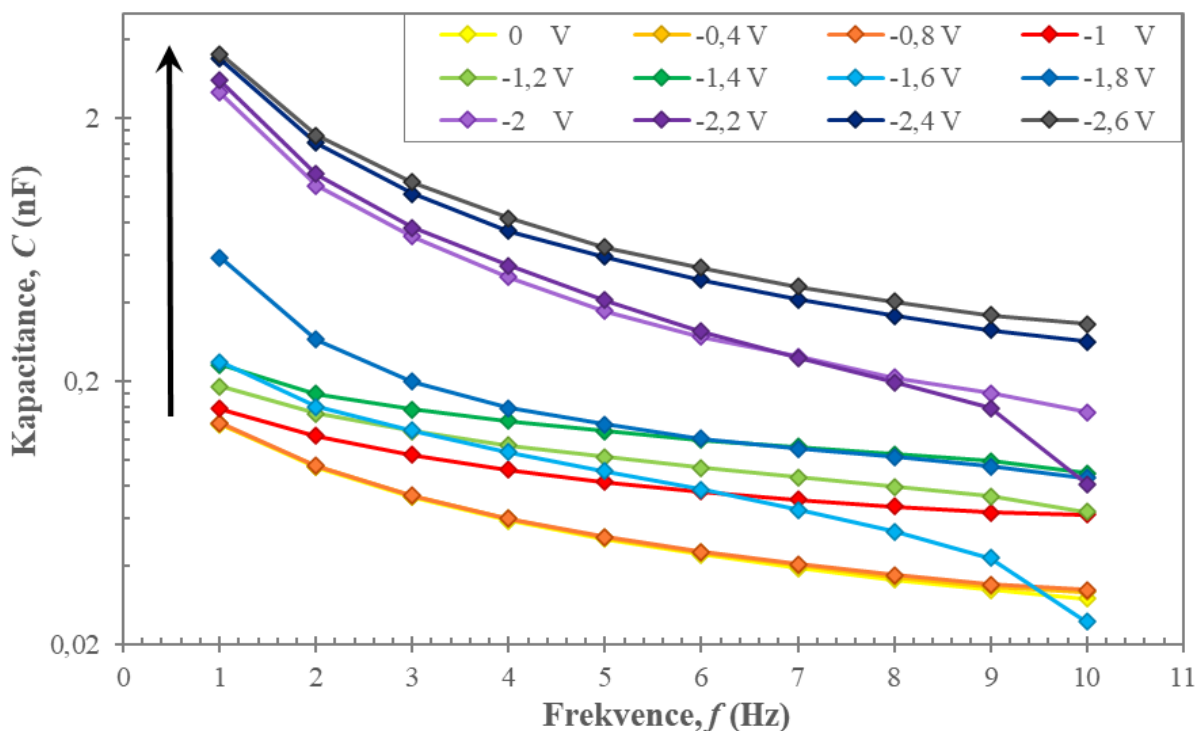
Ukázka naměřených frekvenčních závislostí kapacity pro frekvenci v rozsahu 1–10 Hz pro aplikovaná DC napětí od –1,5 V do –3 V měřená s krokem 0,1 V pro krystal MAPbCl₃ (za tmy) je zobrazena na Obr. 32.



Obr. 32 Frekvenční závislosti kapacity pro frekvence 1–10 Hz pro různá aplikovaná DC napětí, krystal MAPbCl₃, měřeno za tmy (plné čáry použity pouze jako vizuální vodítka a šipka naznačuje směr zvyšování záporného DC napětí)

U obou krystalů je stejný trend, a to takový, že se zvyšujícím záporným předpětím se vstříkují náboje a klesá šířka depleční vrstvy (ochuzené oblasti), což vede ke zvýšení kapacity.

Ukázka naměřených frekvenčních závislostí kapacity pro frekvenci v rozsahu 1–10 Hz pro aplikovaná DC napětí od 0 V do –0,8 V měřená s krokem 0,4 V, dále do –2,6 V s krokem 0,2 V pro krystal MAPbBr₃ (za tmy) je zobrazena na Obr. 33.



Obr. 33 Frekvenční závislosti kapacity pro frekvence 1–10 Hz pro různá aplikovaná DC napětí, krystal MAPbBr₃, měřeno za tmy (plné čáry použity pouze jako vizuální vodítka a šipka naznačuje směr zvyšování záporného DC napětí)

4.2.1 M-S analýza

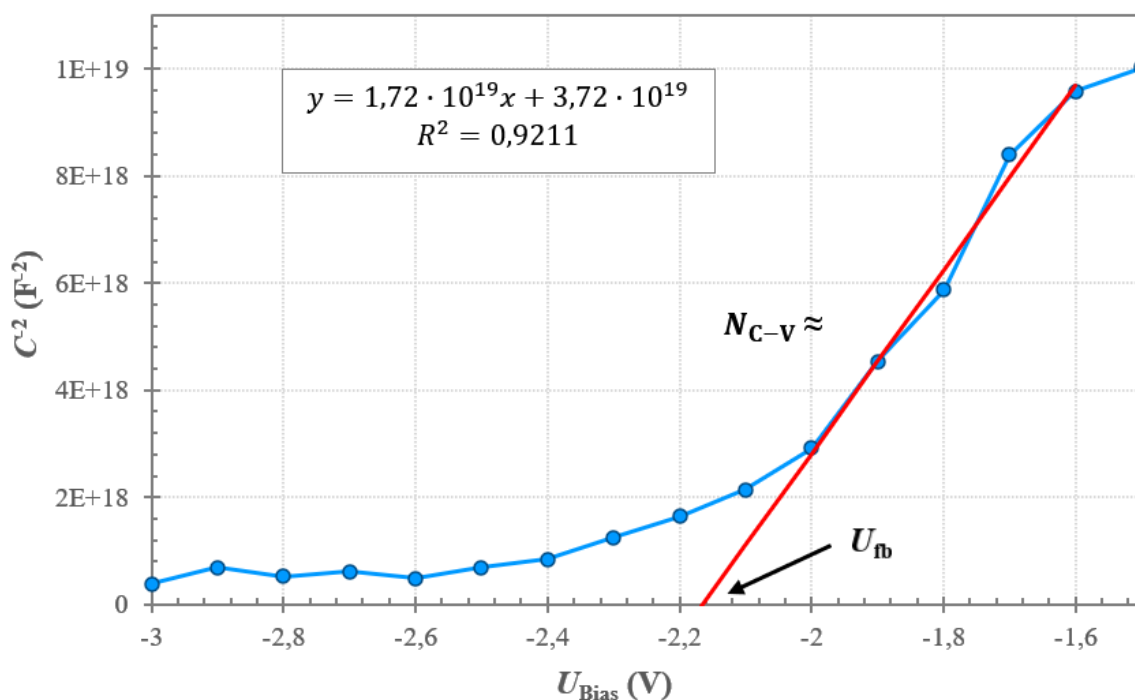
Z kapacitních závislostí byla pro frekvenci 1 Hz vynesena závislost $1/C^2 = f(U_{\text{Bias}})$ ke stanovení „flat-band“ potenciálu (U_{fb}), napětí potřebné k vyrovnání pásu na rozhraní. Z tečny v inflexním bodu této závislosti lze určit parametry rozhraní kontakt – perovskit. Tečna odděluje oblast napětí, pro kterou je kapacita určena, buď modifikací ochuzené vrstvy ($U < U_{\text{fb}}$) nebo nahromaděním menšinových nosičů náboje na rozhraní.

Z průsečíku tečny s osou napětí je určeno potřebné napětí k vyrovnání pásů na rozhraní a ze strmosti závislosti $1/C^2 = f(U_{\text{Bias}})$ zjistíme koncentraci povrchových stavů valenčního, resp. vodivostního pásu ($N_{\text{C-V}}$).

Koncentraci povrchových stavů (nosičů) vyjádříme z Mott-Schottkyho rovnice (30) a ze strmosti (k) závislosti $1/C^2 = f(U_{\text{Bias}})$ a dostaneme

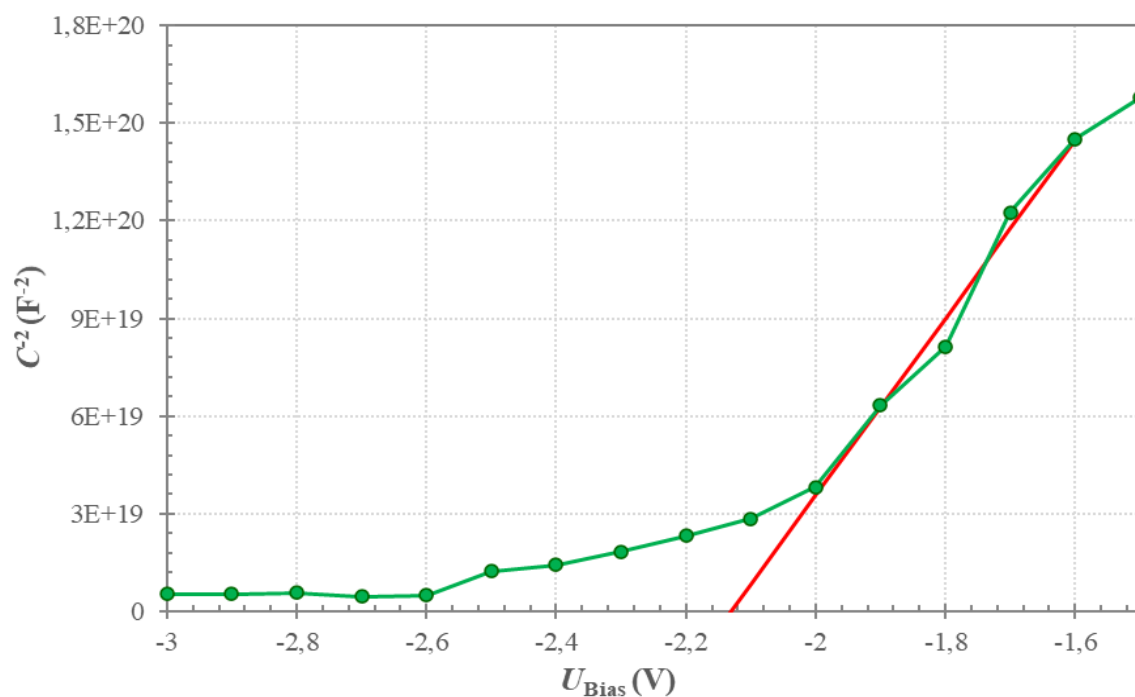
$$N_{\text{C-V}} = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_r S^2 k}. \quad (41)$$

Graf závislosti $1/C^2 = f(U_{\text{Bias}})$ pro krystal MAPbCl₃ při frekvenci 1 Hz je zobrazen na Obr. 34 s vyznačenými požadovanými parametry (U_{fb} , $N_{\text{C-V}}$) a rovnicí lineární regrese v explicitním tvaru ($y = kx + q$).



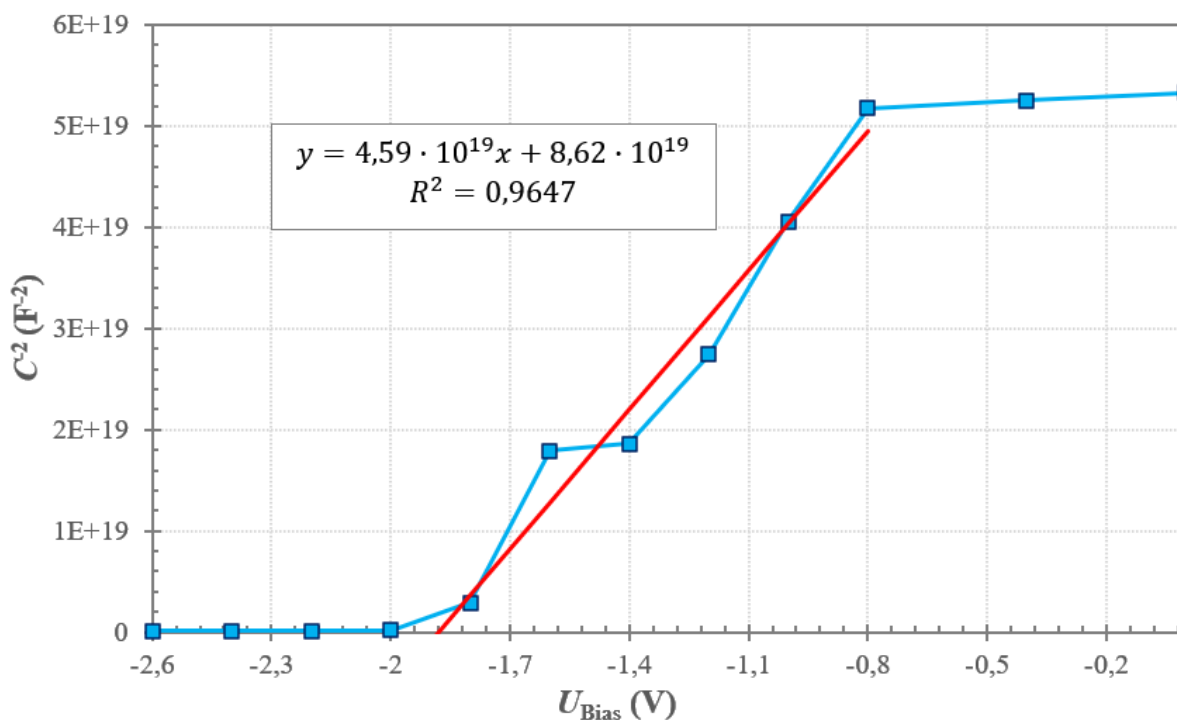
Obr. 34 M-S analýza – závislosti kapacity na přiloženém DC napětí (Bias) pro frekvenci 1 Hz (MAPbCl₃) s rovnicí lineární regrese a hodnotou spolehlivosti R^2

Pro další frekvence se výsledky výrazně neliší, o čemž se lze přesvědčit na dalším grafu (Obr. 35), kde je vynesena stejná závislost pro frekvenci 5 Hz.

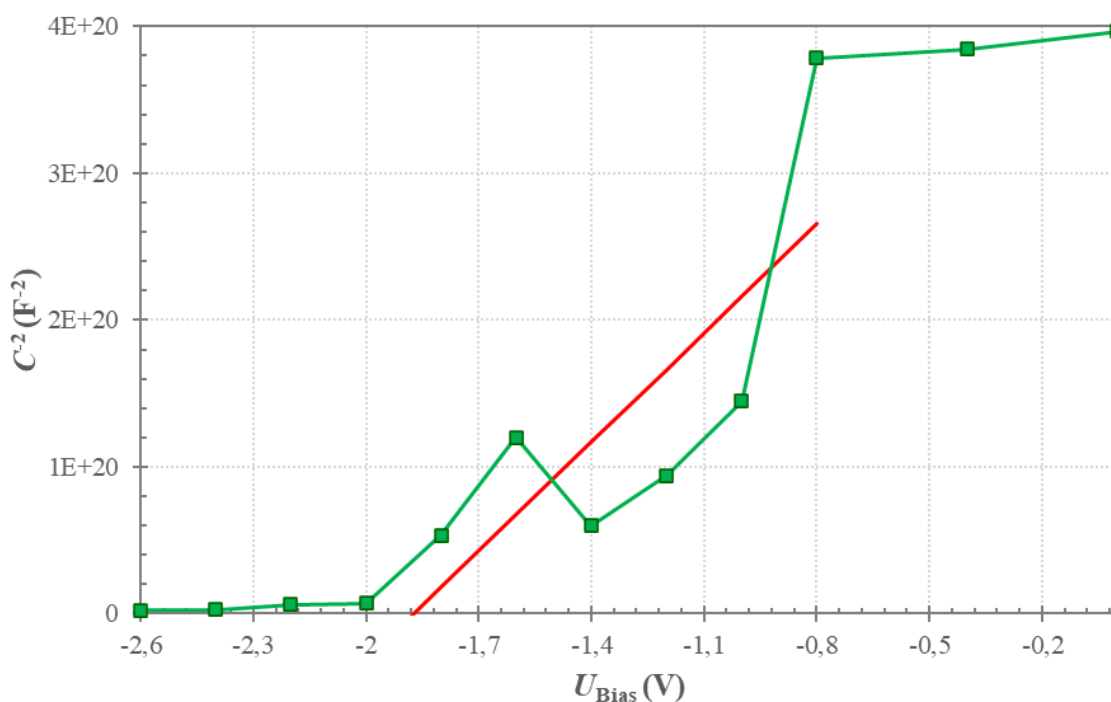


Obr. 35 M-S analýza – závislosti kapacity na přiloženém DC napětí (Bias) pro frekvenci 5 Hz (MAPbCl₃)

Graf závislosti $1/C^2 = f(U_{\text{Bias}})$ pro krystal MAPbBr₃ při frekvenci 1 Hz s rovnicí lineární regrese je zobrazen na Obr. 36 a pro frekvenci 5 Hz na Obr. 37.



Obr. 36 M-S analýza – závislosti kapacity na přiloženém DC napětí (Bias) pro frekvenci 1 Hz (MAPbBr₃) s rovnicí lineární regrese a hodnotou spolehlivosti R^2



Obr. 37 M-S analýza – závislosti kapacity na přiloženém DC napětí (Bias) pro frekvenci 5 Hz (MAPbBr₃)

Pro další výpočet byla použita průměrná hodnota ze všech vybraných měření. Krystal MAPbCl₃ (2,16 V) má ve srovnání s MAPbBr₃ (1,88 V) větší ohyb pásu, což koreluje s šířkou zakázaného pásu. Ze směrnice lze dále určit typ polovodiče, pokud je kladná je polovodič

typu N, v případě záporné směrnice jde o polovodič typu P. Parametry stanovené z C-V charakteristik pomocí M-S analýzy jsou shrnuty v následující tabulce (viz *Tabulka V*).

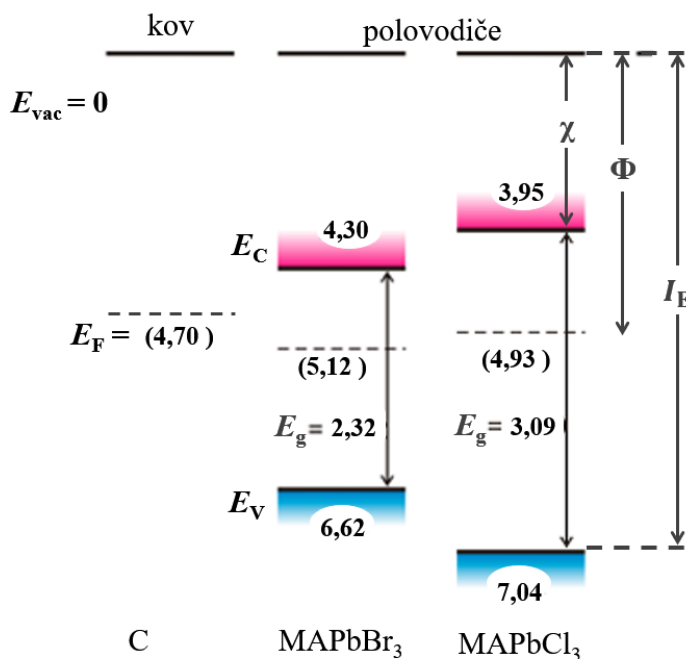
Tabulka V Parametry stanovené z M-S analýzy

	U_{fb} (V)	N_{C-V} (m^{-3})
MAPbCl ₃	2,16	$9,32 \times 10^{18}$
MAPbBr ₃	1,88	$8,80 \times 10^{18}$

Na základě parametrů uvedených v *Tabulka VI* a zobrazených (pro lepší názornost) na *Obr. 38* lze dle výstupních prací kovu/polovodiče usuzovat, dle nerovnice (34) a teorie uvedené v kapitole 2.3.4, v případě, že

$$\Phi_M(C) < \Phi_S(\text{MAPbBr}_3, \text{MAPbCl}_3), \quad (42)$$

pro polovodiče typu N se jedná o Schottkyho bariéru, což platí pro oba studované krystaly.



Obr. 38 Pásové schéma kontaktu (C) a studovaných krystalů (MAPbCl₃, MAPbBr₃)

Tabulka VI Parametry obou krystalů (uvedeno v eV)

	MAPbBr ₃	MAPbCl ₃	Poměr	Rozdíl
Transportní šířka zakázaného pásu (E_g)	2,32	3,09	0,75	-0,77
Optická šířka zakázaného pásu (E_{opt})	1,84	2,97	0,62	-1,13
Elektronová afinita (χ)	4,30	3,95	1,09	0,35
Ionizační energie (I_E)	6,62	7,04	0,94	-0,42
Výstupní energie (Φ)	5,12	4,93	1,13	0,59
Ohyb pásu (U_{fb})	1,88	2,16	0,87	-0,28

4.2.2 Stanovení difúzního koeficientu

EIS je teoreticky řízena řadou primárně fyzikálně-chemických procesů, tj. transportem náboje elektronických a iontových nosičů náboje, hromadným transportem, difúzí a konvekcí. Charakteristiky difúzního procesu v této technice jsou dány Warburgovou impedancí, která je funkcí druhé odmocniny úhlové frekvence ω [30].

Difúzní koeficient se standardně stanovuje ze závislosti reálné nebo imaginární složky impedance na frekvenci pro nízké frekvence, které vykazují závislost $\omega^{-1/2}$. Za předpokladu jednoho typu nosičů náboje, pak platí vztah

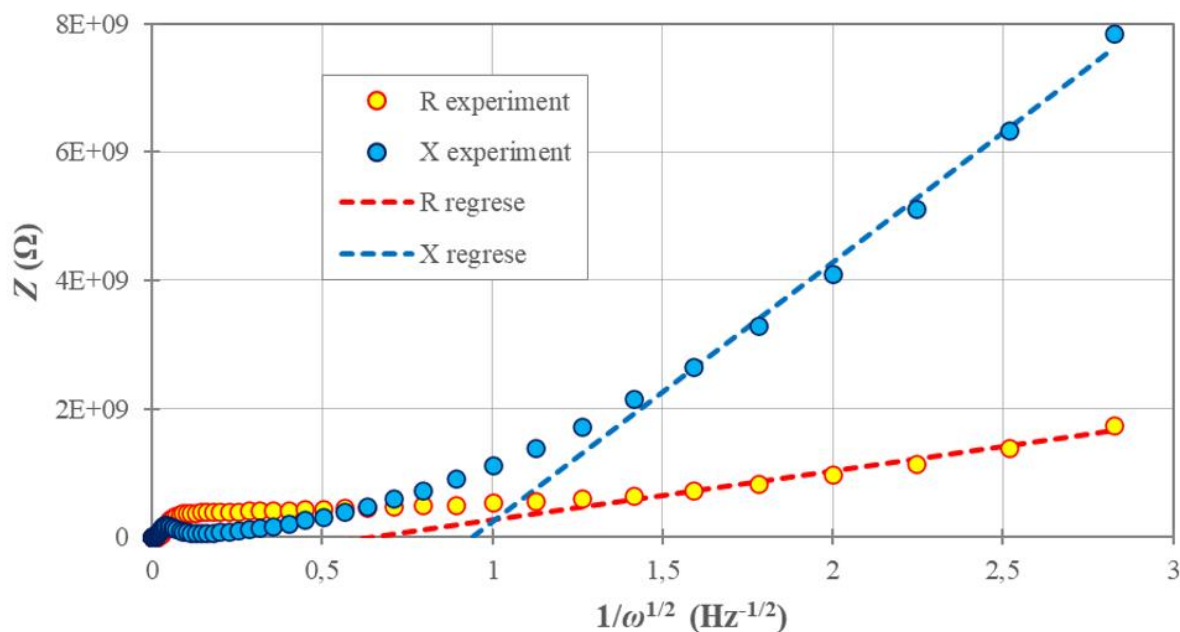
$$Z' = R + \sigma \omega^{-1/2}, \quad (43)$$

kde R je reálná část impedance (rezistance), σ je Warburgův koeficient, pro který platí rovnice (22).

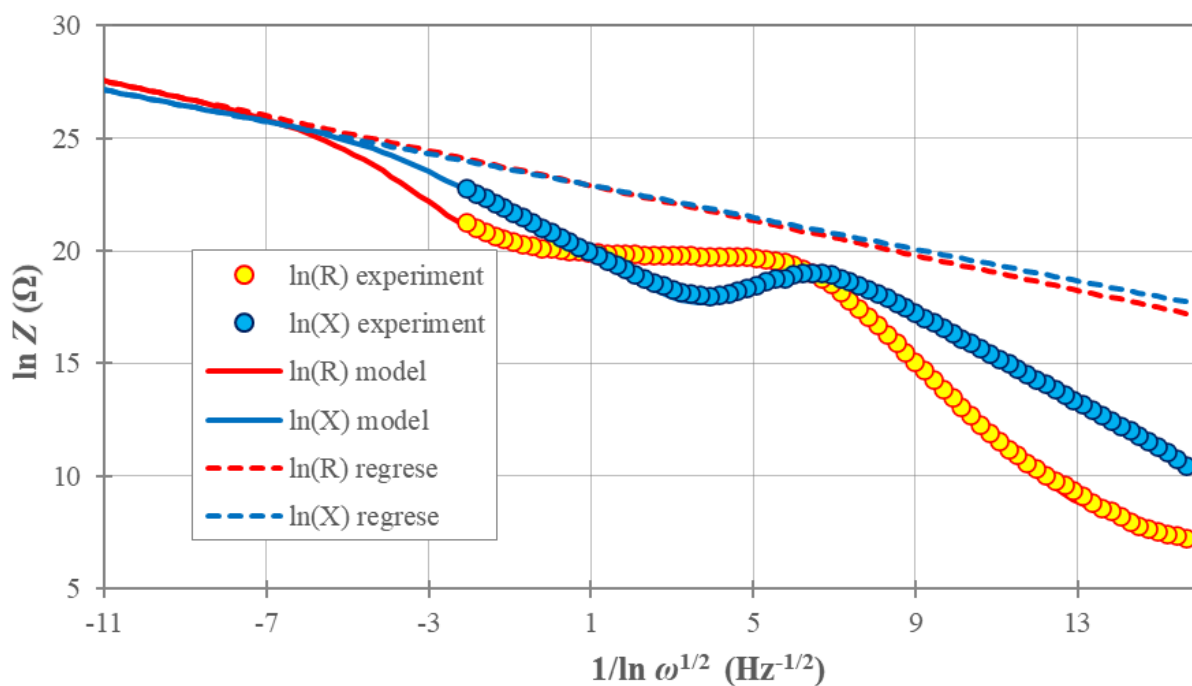
Parametr σ (Warburgův koeficient) lze stanovit:

- ⇒ a) ze strmosti závislosti $1/C^2 = f(\omega^{-1/2})$ a z experimentálních dat hodnoty reálné (R) a imaginární (X) části impedance (Z) při $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ nebo frekvenci 0,16 Hz (viz Obr. 39 a Obr. 42)
- ⇒ b) z experimentálních a modelových dat frekvenčních závislostí reálné a imaginární části impedance (viz Obr. 40 a Obr. 43).

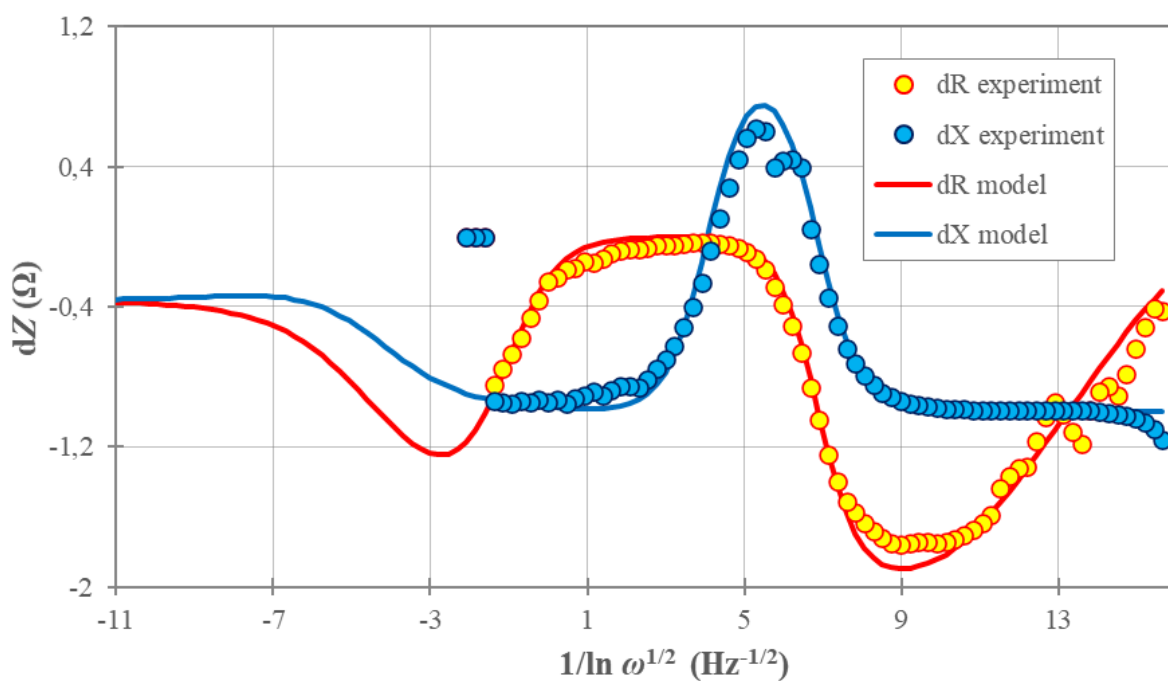
Stanovení parametru σ metodou b) navíc umožňuje stanovit parametr n CPE z derivace $dR/d\omega$, resp. $dX/d\omega$ (viz Obr. 41 a Obr. 44).



Obr. 39 Závislost reálné (R) a imaginární (X) části impedance (Z) na úhlové frekvenci pro krystal MAPbCl_3



Obr. 40 Logaritmická závislost reálné (R) a imaginární (X) části impedance (Z) na úhlové frekvenci pro krystal MAPbCl₃



Obr. 41 Derivace logaritmické závislosti reálné (R) a imaginární (X) části impedance (Z) na úhlové frekvenci pro krystal MAPbCl₃

V následující tabulce (viz *Tabulka VII*) jsou shrnuty zjištěné parametry pro krystal MAPbCl₃. Difúzní koeficient byl vypočítán pomocí vztahu

$$D = \left(\frac{RT}{n^2 F^2 S \sqrt{2} c \sigma} \right)^2, \quad (44)$$

kde $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ je molární plynová konstanta, $T = 300 \text{ K}$ teplota, $n = 1$ valence, $F = 96\,485,333 \text{ C mol}^{-1}$ Faradayova konstanta, $S = (8 \times 10^{-6}) \text{ m}^2$ plocha rozhraní kontakt/perovskit, $\sigma = (7,62 \times 10^8) \Omega \text{ s}^{-1/2}$ je Warburgův koeficient a c je koncentrace částic, která byla určena ze vztahu

$$c = \frac{N_{C-V}}{N_A}, \quad (45)$$

kde $N_{C-V} = (9,32 \times 10^{18}) \text{ m}^{-3}$, $N_A = (6,02 \times 10^{23}) \text{ mol}^{-1}$ je Avogadrova konstanta, po dosazení dostaneme hodnotu koncentrace částic

$$c = (1,55 \times 10^{-5}) \text{ mol m}^{-3}. \quad (46)$$

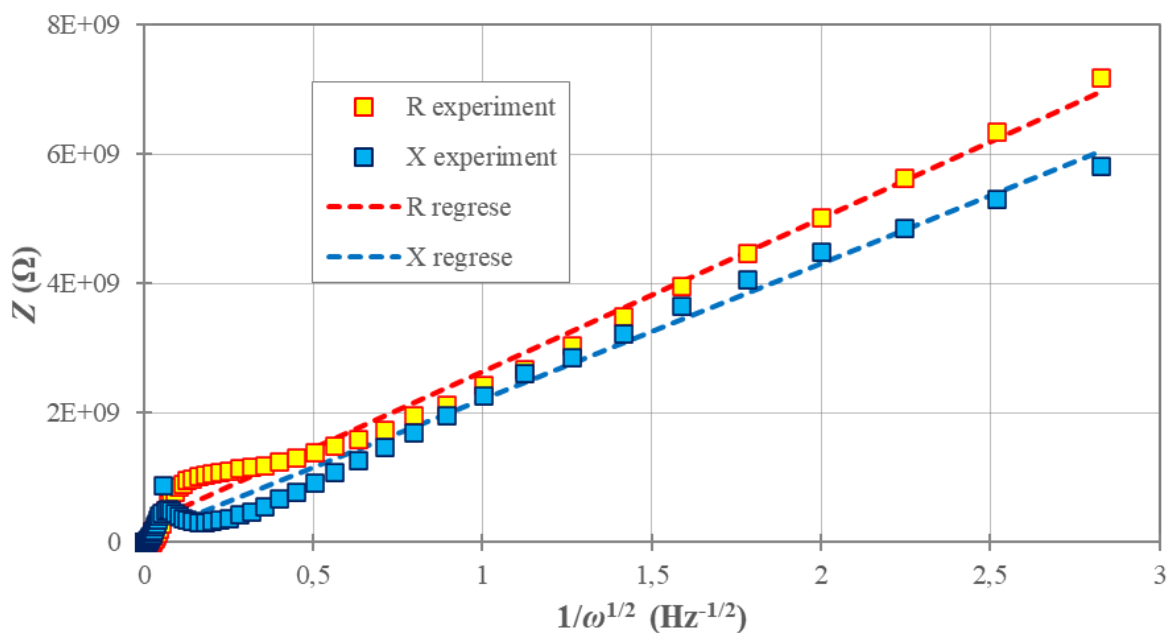
Dosazením do rovnice (44) získáme hodnotu difúzního koeficientu pro MAPbCl_3

$$D = (4,83 \times 10^{-12}) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}. \quad (47)$$

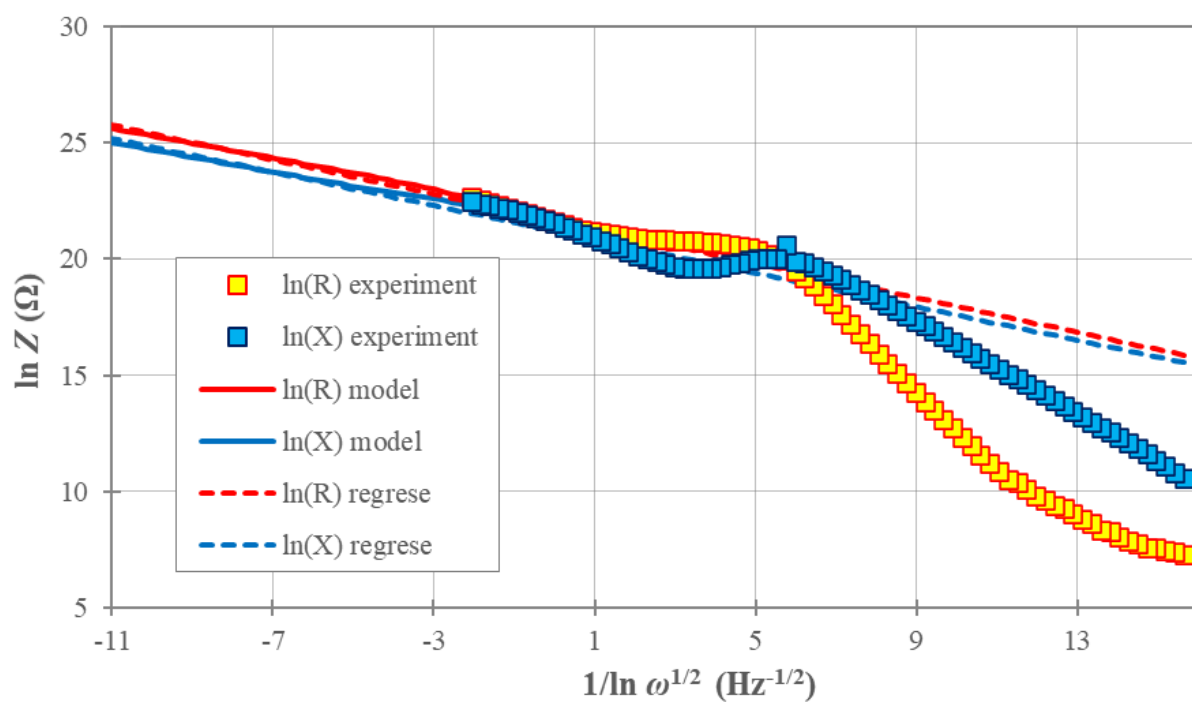
Tabulka VII Parametry stanovené pro MAPbCl_3

	EXPERIMENT		MODEL	
	$R (\Omega)$	$X (\Omega)$	$R (\Omega)$	$X (\Omega)$
$\varphi_w = 45^\circ$	$7,62 \times 10^8$	$4,04 \times 10^9$	$2,95 \times 10^9$	$1,85 \times 10^9$
$\omega = 1$	$5,49 \times 10^8$	$1,12 \times 10^9$	$4,83 \times 10^8$	$1,53 \times 10^9$
CPE	$5,28 \times 10^8$	$1,12 \times 10^9$	$1,29 \times 10^{10}$	$1,26 \times 10^{10}$
n	-0,482	-0,940	-0,387	-0,353

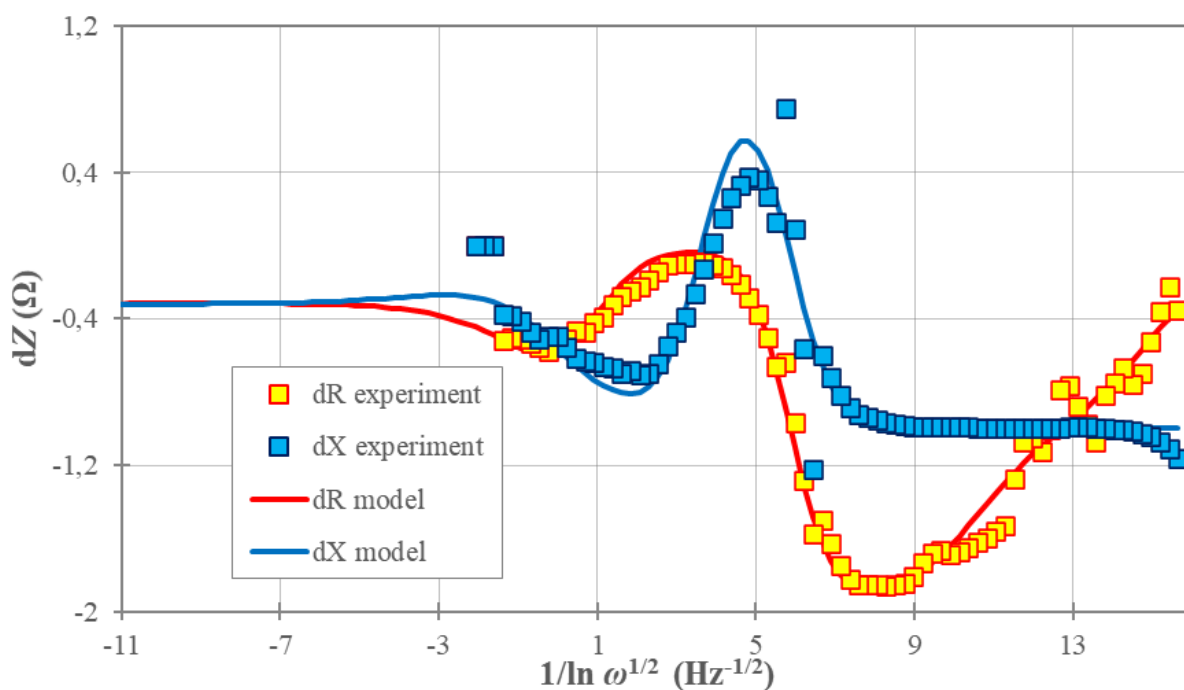
Grafy ke stanovení parametru pro krystal MAPbBr_3 jsou uvedeny na následujících obrázcích (viz Obr. 42, Obr. 43 a Obr. 44).



Obr. 42 Závislost reálné (R) a imaginární (X) části impedance (Z) na úhlové frekvenci pro krystal MAPbBr_3



Obr. 43 Logaritmická závislost reálné (R) a imaginární (X) části impedance (Z) na úhlové frekvenci pro krystal MAPbBr₃



Obr. 44 Derivace logaritmické závislosti reálné (R) a imaginární (X) části impedance (Z) na úhlové frekvenci pro krystal MAPbBr₃

V následující tabulce (viz *Tabulka VIII*) jsou shrnuty zjištěné parametry pro krystal MAPbBr₃. Difúzní koeficient byl vypočítán dle vztahu (44), kde dosazené hodnoty byly stejné jako pro krystal MAPbCl₃ a parametr $\sigma = (2,37 \times 10^9) \Omega \text{ s}^{-1/2}$. Difúzní koeficient pro MAPbBr₃

$$D = (5 \times 10^{-13}) \text{m}^2 \text{s}^{-1} . \quad (48)$$

Tabulka VIII Parametry stanovené pro MAPbBr₃

	EXPERIMENT		MODEL	
	$R (\Omega)$	$X (\Omega)$	$R (\Omega)$	$X (\Omega)$
$\varphi_w = 45^\circ$	$2,37 \times 10^9$	$2,10 \times 10^9$	$3,69 \times 10^8$	$2,02 \times 10^8$
$\omega = 1$	$2,43 \times 10^9$	$2,28 \times 10^9$	$2,67 \times 10^9$	$2,63 \times 10^9$
CPE	$2,46 \times 10^9$	$2,18 \times 10^9$	$2,61 \times 10^9$	$1,63 \times 10^9$
n	-0,512	-0,508	-0,371	-0,362

5 ZÁVĚR

Diplomová práce byla zaměřena na studium základních vlastností monokrystalů perovskitů (MAPbCl_3 a MAPbBr_3) a jejich chováním v elektrickém poli. Cílem této práce bylo připravit a charakterizovat monokrystaly perovskitů navrhnout náhradní elektrický obvod (model) a stanovit jeho parametry.

Teoretická část pojednává o impedanční spektroskopii, která je dobře zavedena jako účinný nástroj pro měření dielektrických a transportních vlastností materiálů. Experimentální část se soustřeďuje na přípravu a charakterizaci krystalů. Příprava anorganicko-organických monokrystalů perovskitů z prekursorového roztoku metodou inverzní teplotní krystalizace. K jejich charakterizaci byla použita impedanční spektroskopie, která umožňuje studovat transportní procesy (frekvenční měření) i děje probíhající na rozhraní kov/polovodič (C-V měření).

Impedanční spektra, závislosti velikosti impedance a fázového posuvu mezi rezistancí a reaktancí na frekvenci, byla graficky zpracována v podobě Bode a Cole-Cole diagramů, na jejichž základě byl pro oba studované krystaly navrhnout náhradní obvod (model), za standardních podmínek (pokojová teplota, okolní atmosféra), 0 V předpětí a za tmy. Krystal MAPbCl_3 byl měřen navíc za světla při stejných podmínkách (0 V) a z grafu závislosti velikosti impedance na frekvenci (viz *Obr. 21*) lze pozorovat, že po osvětlení se zvýší vodivost o několik řádů a impedance klesne, tedy fotovodivost, která je tomuto materiálu připisována je ve shodě s naším pozorováním. Elektrické vlastnosti (parametry) byly stanoveny aproximací modelem ekvivalentního obvodu (fitováním Cole-Cole a Bode diagramů). Z vyhodnocení naměřených spekter byly zjištěny parametry, jako jsou časové konstanty paralelních RC obvodů, relativní permitivity a geometrická kapacita, které jsou společně se stanovenými parametry ekvivalentního obvodu uvedeny v *Tabulka III* a *Tabulka IV* pro krystal MAPbCl_3 , resp. MAPbBr_3 . Navrhnutý náhradní obvod se skládá ze sériového zapojení dvou paralelních RC obvodů a sériového RL obvodu (viz *Obr. 28*), model je pro oba měřené krystaly stejný.

Analýza měření kapacitně napěťových (C-V) závislostí se stala standardní technikou k získávání informací o elektrické kvalitě polovodičových materiálů. Mott-Schottkyho analýzou, která vychází z C-V charakteristik byly stanoveny důležité parametry, jako je „flat-band“ potenciál U_{fb} , který pro krystal MAPbCl_3 (2,16 V) ve srovnání s MAPbBr_3 (1,88 V) má větší ohyb pásu, což koreluje s šířkou zakázaného pásu. Další parametr stanovený pomocí MS analýzy je koncentrace povrchových stavů N_{C-V} , tento parametr byl dále použit při stanovení difúzního koeficientu, hodnoty jsou uvedeny v *Tabulka V*. Rozhraní je dle výstupních prací elektronů kovu/polovodiče tvořeno Schottkyho (usměrňovací) bariérou s elektronovými stavy (MAPbCl_3 , MAPbBr_3). Pro oba krystaly platí, že minoritní nosiče (díry) difundují z depletiční vrstvy a majoritní jsou elektrony, tedy jedná se o polovodiče typu N.

Posledním úkolem bylo stanovit difúzní koeficient (D) u obou studovaných krystalů, tento parametr slouží k dalším výpočtům důležitých veličin (např. difúzní délka, pohyblivost, aj.).

Stanovené hodnoty difúzního koeficientu jsou uvedeny v rovnici (47), (48) pro krystal MAPbCl_3 , resp. MAPbBr_3 .

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] KŘÍŽ, D. a R. KUŽEL. Základní typy krystalových struktur. *Úvod do krystalografie a strukturní analýzy*. 2000. Dostupné také z: <https://www.xray.cz/krystalografie/str08a.html>
- [2] WIKIPEDIA. Perovskit. *Wikipedia.org* [online]. nadace Wikimedia, 2007 [cit. 2020-04-14]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Perovskit>
- [3] CHEN, Q. a Nicholas DE MARCO. Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today*. 2015, 10(3). DOI: 10.1016/j.nantod.2015.04.009. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013215000560>
- [4] MILLER, Johanna. Defect physics in perovskite solar cells. *Physics Today* [online]. 2014 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1063/pt.5.7058. Dostupné z: <https://physicstoday.scitation.org/doi/10.1063/pt.5.7058/full>
- [5] YU, Chol-Jun. Advances in modelling and simulation of halide perovskites for solar cell applications. *Journal of Physics: Energy*. 2019, 1(2). DOI: 10.1088/2515-7655/aaf143. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2515-7655/aaf143/meta#jpenergaaaf143s7>
- [6] BARTEL, Ch., SUTTON, Ch. a GOLDSMITH, B. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science Advances*. 2019, 5(2). DOI: 10.1126/sciadv.aav0693. Dostupné z: <https://advances.sciencemag.org/content/5/2/eaav0693>
- [7] PENG, Wei. Single Crystals of Organolead Halide Perovskites: Growth, Characterization, and Applications: Growth, Characterization, and Applications. *Kaust.edu.sa*. 2017. DOI: 10.25781/KAUST-X4RVM. Dostupné z: <https://repository.kaust.edu.sa/handle/10754/623284?show=full>
- [8] MURALI, B., M. BAKR a F. MOHAMMED. Single Crystals: The Next Big Wave of Perovskite Optoelectronics: The Next Big Wave of Perovskite Optoelectronics. *ACS Materials Letters* [online]. 2020 [cit. 2020-04-14]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmaterialslett.9b00290>
- [9] LIU, Y., YANG, Z. a SHENGZHONG, L. Recent Progress in Single-Crystalline Perovskite Research Including Crystal Preparation, Property Evaluation, and Applications. *Advanced Science*. 2017, 5(1). DOI: 10.1002/advs.201700471. Dostupné také z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/advs.201700471>
- [10] CHENG, X., JING, L. a ZHAO, Y. Crystal orientation-dependent optoelectronic properties of MAPbCl₃ single crystals. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018, 6(6). DOI: 10.1039/c7tc05156e. Dostupné také z: <https://pubs.rsc.org/ko/content/articlelanding/2018/tc/c7tc05156e/unauth#!divAbstract>

- [11] SHI, D., V. ADINOLFI, R. COMIN a O. M. BAKR. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science*. 2015, **347**(6221). DOI: 10.1126/science.aaa2725. Dostupné také z: <<https://science.sciencemag.org/content/347/6221/519/tab-pdf>>
- [12] Izolanty a dielektrika. *Elektrotechnické materiály* [online]. 2012 [cit. 2020]. Dostupné z: <<http://publi.cz/books/353/06.html>>
- [13] URBANOVÁ, Marie a Jaroslav HOFMANN. *Fyzika II*. 1. Praha: VŠCHT. DOI: -. ISBN 978-80-7080-372-1.
- [14] JIRÁK, J., R. AUTRATA, K. LIEDERMANN, Z. ROZSÍVALOVÁ a M. SEDLAŘÍKOVÁ. *Materiály a technická dokumentace: část: Materiály v elektrotechnice*. Brno: VUT v Brně, 2011.
- [15] MACDONALD, Ross. *Impedance Spectroscopy*. Orlando: Academic Press Inc., 1992, s. 289-305.
- [16] LVOVICH, Vadim. *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. Wiley, 2012. ISBN 9781118164099. Dostupné z: <<https://www.wiley.com/en-us/Impedance+Spectroscopy%3A+Applications+to+Electrochemical+and+Dielectric+Phenomena-p-9780470627785>>
- [17] *Agilent Impedance Measurement Handbook* [online]. 2014 [cit. 2020-04-15]. Dostupné z: <<http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5950-3000.pdf>>
- [18] ALBERT, Filip. Impedance vyjádřená komplexním číslem. *Wikipedia.org* [online]. nadace Wikimedia, 2005 [cit. 2020-04-15]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Impedance#/media/Soubor:Impedance_fazor.png>
- [19] KOVALENKO, A., POSPÍŠIL, J., ZMEŠKAL, O. a KRAJČOVIČ J. Ionic origin of a negative capacitance in lead halide perovskites. *Physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*. 2017. DOI: 10.1002/pssr.201600418.
- [20] ČERNÍK, Martin. *Elektrické obvody: teorie a příklady*. 2014. Dostupné z: <<https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/7152/Elektrick%C3%A9%20obvody%20teorie%20a%20p%C5%99%C3%ADklady.pdf?sequence=3&isAllowed=y>>
- [21] ANTONICKÝ, Jakub. *Metodika měření plošných dielektrik*. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI, 2007. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/3510/mgr_13793.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [22] POSPÍŠIL, J. *Studium dielektrických vlastností struktur tenkých vrstev organických materiálů*. Brno, 2016, 99 s. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
- [23] TATARKOVIČ, M., BRONCOVÁ, G. a KRONĎÁK, M. Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze. *Chem. Listy*. 2012, **106**. Dostupné z:

- <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf>
- [24] ROMERO, B., DEL POZO, G., ARREDONDO, B., MARTÍN MARTÍN, D., HERNÁNDEZ-BALAGUERA E. a LÓPEZ-GONZÁLEZ, M. *Characterization of organic and perovskite solar cells by impedance spectroscopy*. 2019, 22 s. DOI: 10.1117/12.2530568.
- [25] GARCIA-BELMONTE, Germà, Antoni MUNAR, Eva BAREA, Juan BISQUERT, Irati UGARTE a Roberto PACIOS. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy. *Organic Electronics*. 2008, **9**(5). DOI: 10.1016/j.orgel.2008.06.007. Dostupné z: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1566119908001122>>
- [26] DIRIN, D., I. CHERNIUKH, S. YAKUNIN, Y. SHYNKARENKO a M. KOVALENKO. Solution-Grown CsPbBr₃ Perovskite Single Crystals for Photon Detection. *Chemistry of Materials. American Chemical Society*, 2016, **28**(23), 8470-8474. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04298. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04298>>
- [27] SAIDAMINOV, Makhsud, Ahmed ABDELHADY, Giacomo MACULAN a Osman BAKR. Retrograde solubility of formamidinium and methylammonium lead halide perovskites enabling rapid single crystal growth. *Chemical Communications. The Royal Society of Chemistry*, 2015, **51**(100), 17658-17661. DOI: 10.1039/C5CC06916E. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5CC06916E>>
- [28] Green Research Scientific. *Green Research Scientific* [online]. 2017 [cit. 2020-04-14]. Dostupné z: <<https://greenrs.com.sg/product/1296-dielectric-analyser/>>
- [29] ARANDA, C., J. BISQUERT a A. GUERRERO. Impedance spectroscopy of perovskite/contact interface: Beneficial chemical reactivity effect: Beneficial chemical reactivity effect. *The Journal of Chemical Physics*. 2019, **151**(12). DOI: 10.1063/1.5111925. Dostupné z: <<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5111925>>
- [30] NGUYEN, T. a BREITKOPF, C. Determination of Diffusion Coefficients Using Impedance Spectroscopy Data. *Journal of The Electrochemical Society*. 2018, **165**(14). DOI: 10.1149/2.1151814jes. Dostupné z: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.1151814jes>>
- [31] ZAHRADNÍČEK, R. *Graphene-on-silicon Schottky junction solar cells* [online]. 2014, 56s. [cit. 2020-07-20]. Dostupné z: <<https://core.ac.uk/reader/30309206>>
- [32] FRANC, J., HÖSCHL, P. *Fyzika polovodičů pro optoelektroniku I* [online]. 2014 [cit. 2020-07-26]. Dostupné z: <<http://fu.mff.cuni.cz/semicond/media/files/courses/skriptum3FPOEL.pdf>>

7 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol	Význam
A	ampér (jednotka proudu)
B	susceptance
B_p	paralelní susceptance
B_s	sériová susceptance
c	koncentrace částic
C	kapacita, kapacitance
$^{\circ}\text{C}$	jednotka teploty, stupeň Celsia
C'	reálná složka komplexní kapacity
C''	imaginární složka komplexní kapacity
C_{dl}	kapacita elektrické dvojvrstvy
C_g	geometrická kapacita
C_p'	reálná složka paralelní kapacity
C_s'	reálná složka sériové kapacity
d	vzdálenost elektrod
E_C	vodivostní pás
E_F	Fermiho hladina
E_V	valenční pás
E_{vac}	vakuová hladina
eV	elektronvolt
F	Faradayova konstanta, $F = 96\,485,332\text{ C mol}^{-1}$
f	frekvence
G	vodivost
G_p	paralelní vodivost (paralelní konduktance)
Hz	jednotka frekvence, Hertz
I	elektrický proud
J	joule
K	jednotka teploty, Kelvin

k_B	Boltzmanova konstanta, $k_B = 1,23 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
L	indukčnost (induktance)
m	metr
mol	jednotka látkového množství
n	počet vyměněných elektronů; parametr CPE
n_A	oxidační stav iontu
N_A	Avogadrova konstanta, $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
N_{C-v}	koncentrace nosičů náboje
q	elementární náboj, $q = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
R	molární plynová konstanta, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
R	rezistance (odpor)
R_{ct}	odpor k přenosu náboje
R_s	sériová rezistance (odpor v sériovém modelu zapojení)
S	plocha
s	jednotka času, sekunda
T	teplota
t	Goldschmidtův toleranční faktor
U	napětí
U_d	difúzní potenciál
U_{fb}	„flat-band“ potenciál, tj. potenciál plochého pásu
V	volt (jednotka napětí)
W_D	šířka ochuzené (depletiční) oblasti
X_s	sériová reaktance
Y	admitance
Z	impedance
Z'	reálná složka impedance
Z''	imaginární složka impedance
ϵ_0	permitivita vakua, $\epsilon_0 \approx 8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
ϵ_r	relativní permitivita (dielektrická konstanta daného materiálu)

ϵ_s	statická permitivita
ϵ_{∞}	optická permitivita
λ	vlnová délka
μ	pohyblivost nosičů náboje
π	matematická konstanta, Ludolfovo číslo $\pi = 3,14159265\dots$
τ	časová konstanta
φ	fázový posuv impedance
χ	elektronová afinita
Φ	výstupní práce elektronů/potenciál
ω	úhlový kmitočet, úhlová frekvence

Zkratka	Význam
AC	(<i>current</i>) střídavý proud
Br^-	bromidový ion
Ca^{2+}	kation vápenatý
CaTiO_3	oxid titaničito-vápenatý
CH_3NH_3^+	methyলামonium, MA^+
Cl^-	chloridový ion
CPE	(<i>constant phase element</i>) konstantní fázový prvek
C-V	kapacitně-napěťová
DC	(<i>direct current</i>) stejnosměrný proud
DMF	dimethylformamidium
DMSO	dimethylsulfoxid
EO	ekvivalentní obvod
FA^+	formamidinium
FH	Fermiho hladina
GBL	gamma butyrolakton
Ge^{2+}	kation germanatý

HF	(<i>high frequency</i>) vysoká frekvence
HOIP	(<i>hybrid organic-inorganic perovskite</i>) hybridní organicko-anorganické perovskity
I^-	jodidový ion
IS	impedanční spektroskopie
ITC	(<i>inverse temperature crystallization</i>) inverzní teplotní krystalizace
LF	(<i>low frequency</i>) nízká frekvence
MA^+	methyলামonium
MAPbBr_3	bromid methyলামonium-olovnatý (perovskit halogenidu olova)
MAPbCl_3	chlorid methyলামonium-olovnatý
MAPbI_3	jodid methyলামonium-olovnatý
MF	(<i>medium frequency</i>) střední frekvence
M-S	Mott-Schottky
$\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$	formamidinium, FA^+
O_2^-	oxidový ion
Pb^{2+}	kation olovnatý
RC	odpor-kondenzátor
Sn^{2+}	kation cínatý
Ti^{4+}	kation titaničitý

8 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1	Perovskit–minerál s chemickým vzorcem CaTiO_3 [2]	8
Obr. 2	Příklad krystalové struktury perovskitu se vzorcem MAPbI_3 [4].....	8
Obr. 3	Monokrystal MAPbCl_3 (vlevo) a MAPbBr_3 (vpravo) [7], [10].....	10
Obr. 4	Krystalizace hybridních perovskitů metodou: a) zahřívání nebo chlazení, b) odpařování, a c) antirozpouštědla [7]	10
Obr. 5	Polarizace polárního dielektrika: a) původně neuspořádaně rozmístěné dipóly a b) ideální stav po vložení do vnějšího elektrického pole [13]	11
Obr. 6	Disperzní průběh složek komplexní permitivity dielektrika se třemi relaxačními maximy ($T=\text{konst.}$) [14].....	13
Obr. 7	Impedance jako komplexní veličina [18]	14
Obr. 8	Schématické znázornění náhradního elektrického obvodu [23].....	19
Obr. 9	Bode graf	20
Obr. 10	Cole-Cole diagram [14]	21
Obr. 11	Grafické zobrazení M-S analýzy, upraveno [22].....	22
Obr. 12	Pásové schéma kovu a polovodiče typu P (a) před spojením a (b) po spojení [32]	23
Obr. 13	Pásové schéma kovu a polovodiče typu N (a) před spojením a (b) po spojení [32]	23
Obr. 14	Strukturní vzorec methyলামoniumbromidu (MABr).....	24
Obr. 15	Strukturní vzorec N, N–dimethylformamidu (DMF)	24
Obr. 16	Vzorek monokrystalu MAPbBr_3 připravený k měření dielektrických vlastností....	25
Obr. 17	Rozpustnost MAPbBr_3 v DMF [27]	26
Obr. 18	Připravené zárodečné krystaly MAPbBr_3	27
Obr. 19	Aparatura pro přípravu monokrystalů perovskitů metodou ITC	27
Obr. 20	Impedanční analyzátor Solartron SI 1260 (vlevo), přídavný modul Solartron Dielectric Interface 1296 (vpravo) [28]	28
Obr. 21	Graf závislosti velikosti impedance na frekvenci (krystal MAPbCl_3) při různých předpětích za tmy a při 0 V předpětí za světla.....	30
Obr. 22	Graf závislosti fázového posuvu na frekvenci (krystal MAPbCl_3) při různých předpětích za tmy a při 0 V předpětí za světla.....	30

Obr. 23	Bode graf závislosti velikosti impedance na frekvenci (krystal MAPbCl ₃ , 0 V za tmy).....	31
Obr. 24	Bode graf závislosti fázového posuvu na frekvenci (krystal MAPbCl ₃ , 0 V za tmy) s vyznačeným rozdělením frekvencí na nízké (LF), střední (MF) a vysoké frekvence (HF).....	32
Obr. 25	Cole-Cole diagram pro závislost reaktance na rezistanci (krystal MAPbCl ₃ , 0 V za tmy)	32
Obr. 26	Graf závislosti velikosti impedance na frekvenci (krystal MAPbBr ₃) pro předpětí od +1 V do -1 V, za tmy	33
Obr. 27	Graf závislosti fázového posuvu na frekvenci (krystal MAPbBr ₃) pro předpětí od +1 V do -1 V, za tmy	33
Obr. 28	Model ekvivalentního obvodu pro měřené krystaly MAPbCl ₃ a MAPbBr ₃	34
Obr. 29	Fitování Bode diagramu závislosti velikosti impedance na frekvenci pro krystal MAPbCl ₃ a MAPbBr ₃	34
Obr. 30	Fitování Bode diagramu závislosti fázového posuvu na frekvenci pro krystal MAPbCl ₃ a MAPbBr ₃	35
Obr. 31	Fitování Cole-Cole diagramu pro závislost reaktance na rezistanci pro krystal MAPbCl ₃ a MAPbBr ₃	35
Obr. 32	Frekvenční závislosti kapacity pro frekvence 1–10 Hz pro různá aplikovaná DC napětí, krystal MAPbCl ₃ , měřeno za tmy (plné čáry použity pouze jako vizuální vodítko a šipka naznačuje směr zvyšování záporného DC napětí).....	38
Obr. 33	Frekvenční závislosti kapacity pro frekvence 1–10 Hz pro různá aplikovaná DC napětí, krystal MAPbBr ₃ , měřeno za tmy (plné čáry použity pouze jako vizuální vodítko a šipka naznačuje směr zvyšování záporného DC napětí).....	39
Obr. 34	M-S analýza – závislosti kapacity na přiloženém DC napětí (Bias) pro frekvenci 1 Hz (MAPbCl ₃) s rovnicí lineární regrese a hodnotou spolehlivosti R ²	40
Obr. 35	M-S analýza – závislosti kapacity na přiloženém DC napětí (Bias) pro frekvenci 5 Hz (MAPbCl ₃)	40
Obr. 36	M-S analýza – závislosti kapacity na přiloženém DC napětí (Bias) pro frekvenci 1 Hz (MAPbBr ₃) s rovnicí lineární regrese a hodnotou spolehlivosti R ²	41
Obr. 37	M-S analýza – závislosti kapacity na přiloženém DC napětí (Bias) pro frekvenci 5 Hz (MAPbBr ₃).....	41
Obr. 38	Pásové schéma kontaktu a studovaných krystalů	42

Obr. 39	Závislost reálné (R) a imaginární (X) části impedance (Z) na úhlové frekvenci pro krystal MAPbCl_3	43
Obr. 40	Logaritmická závislost reálné (R) a imaginární (X) části impedance (Z) na úhlové frekvenci pro krystal MAPbCl_3	44
Obr. 41	Derivace logaritmické závislosti reálné (R) a imaginární (X) části impedance (Z) na úhlové frekvenci pro krystal MAPbCl_3	44
Obr. 42	Závislost reálné (R) a imaginární (X) části impedance (Z) na úhlové frekvenci pro krystal MAPbBr_3	45
Obr. 43	Logaritmická závislost reálné (R) a imaginární (X) části impedance (Z) na úhlové frekvenci pro krystal MAPbBr_3	46
Obr. 44	Derivace logaritmické závislosti reálné (R) a imaginární (X) části impedance (Z) na úhlové frekvenci pro krystal MAPbBr_3	46

9 SEZNAM TABULEK

Tabulka I	Transportní charakteristiky perovskitových monokrystalů	10
Tabulka II	Prvky ekvivalentního obvodu	18
Tabulka III	Parametry ekvivalentního obvodu pro krystal MAPbCl ₃	36
Tabulka IV	Parametry ekvivalentního obvodu pro krystal MAPbBr ₃	36
Tabulka V	Parametry stanovené z M-S analýzy	42
Tabulka VI	Parametry obou krystalů (uvedeno v eV)	42
Tabulka VII	Parametry stanovené pro MAPbCl ₃	45
Tabulka VIII	Parametry stanovené pro MAPbBr ₃	47